



TESIS - SK142502

**SINTESIS ZSM-5 MESOPORI DARI KAOLIN DAN
SILIKA KOLOID DENGAN DUA TAHAP
KRISTALISASI : PENGARUH SUHU DAN WAKTU
AGING**

ABDUL HAMID
NRP. 1413 201 023

DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN KIMIA ANORGANIK
JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015



TESIS - SK142502

**SYNTHESIS OF MESOPOROUS ZSM-5 FROM
KAOLIN AND COLLOIDAL SILICA WITH TWO
STEP CRYSTALLIZATION : INFLUENCE OF
TEMPERATURE AND AGING TIME**

ABDUL HAMID
NRP. 1413 201 023

SUPERVISOR
Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc

MASTER PROGRAM
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY
CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF MATHEMATIC AND NATURAL SCIENCE
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015

Telah disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Sains (M.Si.)

di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

ABDUL HAMID

NRP. 1413201023

Tanggal Ujian: 18 Juni 2015
Periode Wisuda: September 2015

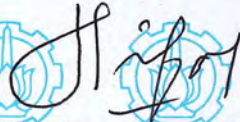
Disetujui oleh :



1. **Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.** (Pembimbing)
NIP. 19710616 199703 1 002



2. **Dr. Fahimah Martak, M.Si.** (Penguji)
NIP. 19660703 199102 2 001



3. **Dr. Afifah Rosyidah, M.Si.** (Penguji)
NIP. 19730112 199802 2 001



4. **Sri Fatmawati, M.Sc., Ph.D.** (Penguji)
NIP. 19801103 200212 2 001



Direktur Program Pascasarjana,

Prof. Dr. Ir. Adi Suprijanto, M.T.
NIP. 19640405 199002 1 001

SINTESIS ZSM-5 MESOPORI DARI KAOLIN DAN SILIKA KOLOID DENGAN DUA TAHAP KRISTALISASI : PENGARUH SUHU DAN WAKTU AGING

Nama mahasiswa : Abdul Hamid
NRP : 1413 201 023
Dosen Pembimbing : Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc

ABSTRAK

ZSM-5 mesopori dengan kombinasi pori berukuran mikro dan meso telah berhasil disintesis dari silika koloid dan kaolin Bangka Belitung secara langsung sebagai sumber silika dan alumina menggunakan metode hidrotermal dengan dua tahap kristalisasi. ZSM-5 mesopori disintesis dari benih silikalit sebagai pengarah struktur ZSM-5 dan CTABr (*cetyltrimethylammonium bromide*) sebagai templat pengarah mesopori. ZSM-5 mesopori disintesis dengan perbandingan rasio mol $10\text{Na}_2\text{O} : 100\text{SiO}_2 : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : 1800\text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2/\text{CTABr} = 3,85$ dengan penambahan benih silikalit 1 % dari massa padatan. Pengaruh waktu dan suhu aging pada pembentukan ZSM-5 mesopori dilakukan dengan aging gel selama 6, 12 dan 24 jam masing-masing pada suhu 30, 50 dan 70 °C. Metode dua tahap kristalisasi digunakan untuk pembentukan prekursor zeolit yaitu pada suhu 80 °C selama 12 jam untuk kristalisasi tahap pertama dan 150 °C selama 24 jam untuk kristalisasi tahap kedua. Padatan yang terbentuk dikarakterisasi dengan teknik XRD, FTIR, SEM-EDX dan adsorpsi-desorpsi nitrogen. Kristalinitas ZSM-5 meningkat seiring dengan meningkatnya suhu dan waktu aging. Hasil karakterisasi spektroskopi inframerah (FTIR) menunjukkan bahwa semakin lama waktu aging maka intensitas dari puncak karakteristik ZSM-5 pada bilangan gelombang 550 cm^{-1} semakin meningkat sehingga kristalinitas ZSM-5 juga meningkat. Karakterisasi adsorpsi-desorpsi nitrogen menunjukkan bahwa semakin lama waktu aging maka luas dan volume mesopori cenderung semakin berkurang. Luas mesopori paling tinggi diperoleh sebesar $255,78\text{ m}^2/\text{g}$ yaitu sampel yang diaging pada suhu 70 °C selama 6 jam.

Kata kunci : Kaolin, ZSM-5 mesopori, suhu dan waktu aging, hidrotermal.

”Halaman ini sengaja dikosongkan”

SYNTHESIS OF MESOPOROUS ZSM-5 FROM KAOLIN AND COLLOIDAL SILICA WITH TWO-STEP CRYSTALLIZATION : INFLUENCE OF TEMPERATURE AND AGING TIME

By : Abdul Hamid
Student Identity Number : 1413 201 023
Supervisor : Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc

ABSTRACT

Mesoporous ZSM-5 with combination of micro and meso-sized pores has been synthesized from colloidal silica and kaolin directly as a source of silica and alumina using hydrothermal method with two-step of crystallization. ZSM-5 synthesized mesoporous silicalite seed as the structure of ZSM-5 and CTABr (cetyltrimethylammonium bromide) as template of mesoporous. Synthesized mesoporous ZSM-5 with a mol ratio of $10\text{Na}_2\text{O} : 100\text{SiO}_2 : 2\text{Al}_2\text{O}_3 : 1800\text{H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2 / \text{CTABr} = 3.85$ by the addition of silicalite seed 1% of the mass of solids. Influence of aging time and temperature on the formation of mesoporous ZSM-5 had been done with aging gel for 6, 12 and 24 hours at 30, 50 and 70 °C, respectively. Two-step crystallization method was used for the formation of zeolite precursor that is at a temperature of 80 °C for 12 hours to the first stage crystallization and 150 °C for 24 hours to crystallization of the second stage. The solids that formed were characterized by XRD, FTIR, SEM-EDX and nitrogen adsorption-desorption techniques. ZSM-5 crystallinity increases with increasing temperature and aging time. Characterization results of infrared spectroscopy (FTIR) showed that the longer of aging time, the intensity of the peak characteristic of ZSM-5 at wave number 550 cm^{-1} was increased, the crystallinity of ZSM-5 is also increased. Characterization of nitrogen adsorption-desorption was showed that the longer of aging time, the area and volume of mesoporous tends to decrease. The most high mesoporous area was obtained by sample aged at 70 °C for 6 hours i.e. $255.78\text{ m}^2/\text{g}$.

Keywords : Kaolin, Mesoporous ZSM-5, Time and temperature of aging, Hydrothermal.

”Halaman ini sengaja dikosongkan”

KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT, Tuhan semesta alam, yang telah melimpahkan rahmat dan inayahNya sehingga penulis dapat menyelesaikan Tesis dengan judul "Sintesis ZSM-5 Mesopori dari Kaolin dan Silika Koloid dengan Dua Tahap Kristalisasi: Pengaruh Suhu dan Waktu Aging" yang merupakan prasyarat untuk menyelesaikan program Magister (S-2) pada Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam.

Penyusunan tesis pada penelitian ini dapat terselesaikan berkat adanya kerja sama dari berbagai pihak. Oleh karena itu, pada kesempatan ini penulis ingin menyampaikan terima kasih kepada:

1. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc selaku Dosen Pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama penyusunan Tesis.
2. Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D. selaku ketua Jurusan Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
3. Prof. Dr. Mardi Santoso selaku Kaprodi S2 Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
4. Bapak Lukman Atmaja, Ph.D selaku ketua laboratorium Kimia Material dan Energi
5. Seluruh dosen dan karyawan Jurusan Kimia FMIPA ITS atas segala dedikasinya.
6. Keluarga tercinta terutama orang tua yang selalu memberi dukungan dan doa, dan kakak-kakak tersayang yang selalu memberi semangat.
7. Teman-teman satu riset Nurfiansyah, Tri wahyuni, Berty Septiana dan Eka Ramdhani serta sahabat-sahabat saya Siti maisyaroh, Lalu jamiludin dan Oni Widyawati yang senantiasa memberikan semangat, masukan dan bantuan hingga saya dapat menyelesaikan tesis ini.
8. Mbak Vita, Mas Erfan dan Mas Sindy yang banyak membantu dalam hal karakterisasi.
9. Teman-teman seperjuangan Prodi Pascasarjana kimia angkatan 2013 dan sahabat-sahabat saya yang telah memberikan banyak pembelajaran, masukan,

dan motivasi selama menempuh masa perkuliahan maupun dalam penyelesaian penelitian ini.

10. Serta semua pihak yang telah membantu dalam penulisan Tesis ini.

Penulis menyadari bahwa Tesis ini tidak lepas dari kekurangan dan masih jauh dari sempurna, oleh sebab penulis terbuka terhadap saran dan kritik yang membangun. Semoga Tesis ini memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, Mei 2015

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
LEMBAR PENGESAHAN	iii
ABSTRAK	v
ABSTRACT.....	vii
KATA PENGANTAR	ix
DAFTAR ISI.....	xi
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR TABEL.....	xv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xvii
BAB 1 PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	4
1.4 Batasan Penelitian	4
1.5 Manfaat Penelitian.....	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Kaolin	5
2.2 Zeolit.....	6
2.2.1 ZSM-5	8
2.3 Sintesis ZSM-5 Mesopori.....	10
2.4 Metode Hidrotermal.....	14
2.5 Teori Aging.....	15
2.6 Pengaruh waktu dan suhu aging pada material zeolit.....	17
2.7 Karakterisasi Padatan	23
2.7.1 Difraksi Sinar-X (XRD).....	23
2.7.2 FTIR.....	25
2.7.3 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen	27
2.7.4 SEM-EDX.....	29

BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN

3.1	Alat dan Bahan.....	31
3.1.1	Alat	31
3.1.2	Bahan.....	31
3.2	Sintesis ZSM-5 Mesopori	31
3.3	Karakterisasi Padatan.....	33
3.3.1	Difraksi Sinar-X.....	33
3.3.2	FTIR	33
3.3.3	SEM-EDX.....	33
3.3.4	Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen.....	33

BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1	Sintesis ZSM-5 Mesopori	35
4.2	Karakterisasi Padatan.....	38
4.2.1	Difraksi Sinar-X.....	38
4.2.2	FTIR	45
4.2.3	SEM-EDX.....	50
4.2.4	Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen.....	56

BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

5.1	Kesimpulan	67
5.2	Saran.....	67

DAFTAR PUSTAKA.....	69
---------------------	----

LAMPIRAN	77
----------------	----

BIODATA PENULIS.....	91
----------------------	----

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Perbandingan metode sintesis ZSM-5 mesopori	12
Tabel 2.2 Bahan dan template yag digunakan dalam sintesis ZSM-5 Mesopori.....	14
Tabel 2.3 Pengaruh waktu aging pada dalam sintesis membrane zeolite Fe- ZSM-5	18
Tabel 2.4 Pengaruh suhu dan waktu aging pada pembentukan material zeolit.....	20
Tabel 3.1 Kondisi variasi suhu dan aging pada saat sinresis.....	32
Tabel 4.1 Kristalinitas relatif dan ukuran partikel dari sampel ZSM-5.....	41
Tabel 4.2 Komposisi unsur-unsur dalam sampel ZSM-5.....	53
Tabel 4.3 Hasil Analisis Permukaan dan pori dari kaolin Mesopori dan sampel ZSM-5	59

”Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Kerangka Zeolit.....	8
Gambar 2.2	Struktur kerangka ZSM-5.....	9
Gambar 2.3	(a) Unit pentasil dalam struktur ZSM-5, (b) Sistem pori ZSM-5 dengan saluran pori zig-zag sirkul	10
Gambar 2.4	Difraksi sinar-X oleh Kisi Kristal	23
Gambar 2.5	Pola XRD dari sampel ZSM-5 yang diperoleh setelah menggu nakan waktu nukleasi pada suhu tinggi dengan variasi (1) 2 jam; (2) 4 jam; (3) 8 jam	25
Gambar 2.6	Spektra inframerah sampel ZSM-5 komersil dan sampel yang belum dikalsinasi : A, B, C dan D	26
Gambar 2.7	Klasifikasi Adsorpsi Isoterm Menurut IUPAC	27
Gambar 2.8	Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen dari sampel ZSM-5 dengan mesopori dan mikropori.....	29
Gambar 2.9	Diagram <i>Scanning Electron Microscope</i>	30
Gambar 2.10	Mikrograf SEM dari sampel ZSM-5 mesopori	30
Gambar 4.1	Pola difraksi sinar-X dari kaolin dan sampel ZSM-5.....	40
Gambar 4.2	Pola difraksi sinar-x dari sampel SA-6-30	41
Gambar 4.3.	Hubungan waktu aging terhadap ukuran partikel	42
Gambar 4.4	Hubungan suhu aging terhadap ukuran partikel.....	42
Gambar 4.5	Hubungan suhu dan waktu aging terhadap kristalinitas.....	44
Gambar 4.6	Hubungan antara kristalinitas terhadap ukuran partikel.....	45
Gambar 4.7	Spektra FTIR dari kaolin dan sampel ZSM-5	48
Gambar 4.8	Hubungan antara rasio pada $550/450\text{ cm}^{-1}$ terhadap kristalinitas	49
Gambar 4.9	Hubungan antara rasio pada $960/800\text{ cm}^{-1}$ terhadap kristalinitas	50
Gambar 4.10	Morfologi dari sampel SA-12-30, SA-12-50 dan SA-12-50....	51
Gambar 4.11	Spektrum EDX sampel SA-12-30, SA-12-50 dan SA-12-50...	52

Gambar 4.12	Hubungan rasio mol Si/Al dengan ukuran partikel Menggunakan persamaan Scherrer.....	54
Gambar 4.13	<i>Mapping</i> unsur dari sampel SA-12-30, SA-12-50 dan SA-12-70	55
Gambar 4.14	Grafik isoterm adsorpsi-desorpsi N ₂ dari sampel ZSM-5 dan kaolin	58
Gambar 4.15	Distribusi ukuran pori dari kaolin dan sampel ZSM-5 mesopori dengan metode BJH.....	60
Gambar 4.16	Distribusi ukuran pori dari kaolin dan sampel ZSM-5 mesopori dengan metode SF.....	61
Gambar 4.17	Hubungan antara suhu dan waktu aging terhadap luas mesopori.....	62
Gambar 4.18	Hubungan antara suhu dan waktu aging terhadap luas mesopori.....	63
Gambar 4.19	Hubungan antara kristalinitas terhadap luas mesopori	64
Gambar 4.20	Hubungan antara rasio area 550/450, kristalinitas dan luas mesopori.....	65
Gambar 4.21	Hubungan antara rasio area 960/800, kristalinitas dan luas mesopori.....	65
Gambar 4.22	Hubungan antara ukuran partikel terhadap volume mesopori..	66

“halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Zeolit merupakan padatan kristal mikro tiga dimensi dengan interaksi sudut antara kerangka tetrahedral AlO_4 dan SiO_4 . Zeolit disintesis dari natrium silikat dan aluminat (Barrer, 1982; Breck, 1974), namun bahan yang kaya aluminosilikat lain seperti kaolin, (Chareonpaniche dkk., 2004; Vempati dkk., 2006; Wang dkk., 2007) telah banyak digunakan. Kaolin adalah mineral alumina-silikat dengan struktur kristal terdiri dari lapisan terikat yang lemah serta tidak adanya lapisan-lapisan kuat yang mengikat dan memfasilitasi pemutusan dengan mudah. Kaolin adalah bahan tambang alam yang merupakan salah satu jenis tanah lempung (clay) dimana tersusun dari mineral utamanya adalah kaolinit. Tanah lempung jenis ini berwarna putih keabu-abuan. Kaolinit ini berasal dari dekomposisi feldspar, sebagai bahan tambang kaolin bercampur dengan oksida-oksida lainnya seperti kalsium oksida, magnesium oksida, kalium oksida, natrium oksida, besi oksida, dan lain-lain. Kaolin banyak digunakan pada industri kertas. Pada industri kertas ini kaolin berfungsi sebagai bahan pengisi pulp dimana dengan adanya kaolin pada kertas akan menambah berat, lebih putih, tidak transparan dan tidak mudah koyak. Pada kertas koran mengandung kira-kira 2% kaolin sedangkan pada kertas yang lebih baik bisa mengandung kaolin sampai sekitar 30 %.

Fase kaolin sangat reaktif yaitu metakaolin, dilaporkan telah diproduksi pada 900 °C dan digunakan untuk sintesis zeolit fase murni (Chandrasekhar dan Premada, 1999). Kaolin dapat digunakan sebagai bahan baku untuk mensintesis zeolit. Setelah pertama kali dilaporkan sintesis zeolit-A dari kaolinin (Costa dkk., 1988), upaya terus-menerus telah dilakukan untuk mempersiapkan berbagai jenis zeolit, seperti zeolit-13X, zeolit- β , dan ZSM-5 (Lucas dkk., 1992; Wang dkk., 2007; Shen dkk., 2009), yang menunjukkan kinerja katalitik yang baik karena mempunyai sisi aktif. Sejumlah contoh untuk persiapan bahan mikro-mesopori yang memiliki kinerja cukup baik dalam katalitik antara lain ZSM-5.

Zeolit ZSM-5 telah banyak digunakan sebagai katalis dan adsorben yang selektif dalam industri petrokimia karena stabilitas termal yang tinggi, keasaman intrinsik, luas permukaan yang tinggi dan porositas yang baik. Distribusi keseragaman zeolit mikropori berpengaruh pada selektivitas yang diamati dalam berbagai reaksi. Namun, fitur ini juga menyebabkan keterbatasan difusi ketika molekul besar menyebar di saluran yang relatif sempit. Beberapa situs aktif terhalang menghubungkan reaktan karena proses difusi terbatas. Akibatnya, sangat diperlukan untuk mengembangkan material-material baru dengan arsitektur porositas berukuran meso. Beberapa solusi potensial telah diusulkan untuk mengatasi keterbatasan difusi tersebut salah satunya sintesis zeolit baru dengan pori-pori yang lebih besar, seperti sintesis ZSM-5 mesopori yaitu memodifikasi struktur pori pada zeolit. Salah satunya dengan menambahkan templat pengarah struktur mesopori (Zhao dkk., 2008).

Ada beberapa cara yang digunakan untuk sintesis ZSM-5 mesopori. Huang dkk (2000) menjelaskan bahwa sintesis aluminosilikat mesopori dari gel yang diaging dengan menambahkan surfaktan sebagai agen pengarah struktur meso. Zhu dkk (2009) juga menjelaskan yaitu dengan mesopori intrakristal atau interkristal, dimana gel PVB (Poli Vinil Butiral) berfungsi sebagai templat pengarah mesoporinya. Sintesis ZSM-5 mesopori dilakukan dengan perlakuan hidrotermal dengan komposit silika/PVB dan rekristalisasi dari prekursor zeolit dengan bantuan gel PVB. Goncalves dkk (2008) menjelaskan bahwa sintesis gel ZSM-5 dilakukan dengan aging gel selama 18-72 jam pada suhu antara 30 dan 90°C dengan penambahan surfaktan kation setiltrimetilammonium bromida (CTABr), akan mengalami kristalisasi pada 120-150 °C. Sampel yang disiapkan dari suatu gel yang diaging selama 72 jam memiliki kristalinitas yang lebih tinggi daripada sampel yang diaging selama 24 jam pada suhu kristalisasi 150 °C. Goncalves dkk (2008) juga menjelaskan bahwa pengaruh waktu aging sangat berpengaruh terhadap pembentukan ZSM-5 mesopori. Waktu aging dari 24 jam menjadi menjadi 48 atau 72 jam menghasilkan suatu perubahan yang cepat dari aluminosilikat mesopori menjadi ZSM-5. Hal ini mengindikasikan bahwa waktu aging gel yang lebih lama akan meningkatkan jumlah prekursor ZSM-5 yang terbentuk.

Qoniah (2014) telah melakukan pengembangan sintesis yang pernah dilakukan oleh Prasetyoko dkk, (2012); Eimer dkk, (2008) dan Goncalves, (2008). ZSM-5 hirarkis berhasil disintesis dengan kaolin sebagai sumber silika dan alumina, benih silikalit ditambahkan sebagai pengarah struktur ZSM-5 serta CTABr sebagai pengarah struktur pori berukuran meso. ZSM-5 hirarkis disintesis dengan suhu aging pada suhu kamar selama 12 jam. Suhu kristalisasi pada 80 °C; 127,5 °C dan 175 °C serta masing-masing suhu kristalisasi dilakukan variasi waktu kristalisasi yaitu selama 12, 24 dan 48 jam. Hasilnya menunjukkan bahwa sampel dengan waktu kristalisasi selama 48 jam pada suhu 80 °C mempunyai luas permukaan dan mesopori yang tinggi. Oleh karena itu pada penelitian ini dilakukan sintesis ZSM-5 mesopori dengan mempelajari pengaruh waktu dan suhu aging. Suhu aging dilakukan pada suhu 30, 50 dan 70 °C dengan variasi waktu aging 6, 12 dan 24 jam. Gel yang terbentuk dikristalisasi dengan metode dua tahap kristalisasi. Kristalisasi tahap pertama pada suhu 80 °C selama 12 jam, sedangkan kristalisasi tahap kedua pada suhu 150 °C selama 24 jam. Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan teknik XRD, FTIR, SEM-EDX dan adsorpsi-desorpsi nitrogen.

1.2 Rumusan Masalah

Pada penelitian-penelitian sebelumnya, ZSM-5 mesopori telah disintesis dengan beberapa jenis sumber silika dan alumina secara terpisah dengan komposisi tertentu. Di sisi lain, kaolin merupakan salah satu sumber silika dan alumina dengan komposisi yang sesuai untuk sintesis ZSM-5, tetapi pembentukan ZSM-5 mikropori dengan ZSM-5 mesopori berbeda dalam beberapa kondisi. ZSM-5 mesopori pada penelitian ini disintesis dengan benih silikalit sebagai templat pengarah struktur ZSM-5 dan CTABr sebagai pengarah mesopori dengan mengetahui pengaruh waktu dan suhu aging. Waktu dan suhu aging merupakan salah satu faktor penting yang mempengaruhi pembentukan ZSM-5 mesopori. Oleh karena itu pada penelitian ini akan diketahui suhu dan waktu optimal aging pada sintesis ZSM-5 mesopori sampai terbentuk struktur ZSM-5 dan pori yang berukuran meso.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan mengetahui pengaruh suhu dan waktu aging yang optimum terhadap pembentukan ZSM-5 mesopori.

1.4 Batasan Penelitian

Batasan masalah pada penelitian ini adalah sintesis ZSM-5 menggunakan kaolin (tanpa kalsinasi) sebagai sumber silika dan alumina, benih silikalit sebagai pengarah struktur ZSM-5 dan CTABr sebagai pengarah mesoporinya. Selain itu ZSM-5 mesopori disintesis dengan suhu aging pada suhu 30 °C dengan variasi waktu aging 6, 12, dan 24 jam, kemudian dilanjutkan variasi suhu aging 50 dan 70 °C yang mana masing-masing juga divariasi pada waktu aging 6, 12 dan 24 jam.

1.5 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat sebagai berikut :

1. Mengetahui pengaruh kaolin sebagai sumber silika dan alumina dalam sintesis ZSM-5 mesopori.
2. Mengetahui pengaruh suhu dan waktu aging pada pembentukan ZSM-5 mesopori menggunakan metode hidrotermal.
3. Meningkatkan aktivitas katalitik dari ZSM-5 mesopori pada senyawa-senyawa yang berukuran besar.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kaolin

Nama "kaolin" berasal dari kata Kau-Ling, atau pegunungan tinggi, nama yang diberikan untuk sebuah bukit dekat Jau-chau Fu, China, dimana kaolin pertama kali ditambang (Sepulveda dkk., 1983). Kaolin, yang biasa disebut tanah liat cina, adalah tanah liat yang mengandung 10-95% dari mineral kaolinit dan biasanya sebagian besar terdiri dari kaolinit (85-95%). Selain kaolinit, kaolin biasanya berisi kuarsa dan mika, lebih jarang feldspar, illite, montmorillonite, ilmenit, anastase, hematit, bauksit, zirkon, rutil, kyanit, sillimanite, grafit, atapulgit, dan haloisit. Beberapa tanah liat digunakan untuk tujuan serupa dengan yang digunakan pada kaolin yang mengandung sejumlah besar kuarsa: "kaolin seperti" tanah liat yang digunakan dalam tembikar Afrika Selatan terkandung 23-58 % kuarsa, sebagai konstituen utama lainnya, 20-36 % kaolinit (Rees dkk., 1992). Struktur kaolinit adalah lembaran tetrahedral silika dengan lembar alumina oktahedral. Lembaran-lembaran ini diatur sedemikian rupa sehingga ujung-ujung tetrahedron silika dan lapisan yang berdekatan dengan lembar oktahedral membentuk lapisan umum. Pada lapisan umum untuk kelompok oktahedral dan tetrahedral, dua-pertiga dari atom oksigen dibagi oleh silikon dan aluminium, dan kemudian mereka menjadi O bukan OH. Banyak analisis sampel mineral kaolinit menunjukkan bahwa ada sedikit substitusi dalam kisi. Rumus molekul yang umum untuk kelompok kaolin (kaolinit, nacrit) adalah $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4$ (Grim, 1968).

Kaolinit, konstituen utama dari kaolin, dibentuk oleh pelapukan batuan. Warnanya putih, keabu-putih, atau sedikit berwarna. Kaolinit terdiri dari lembar kristal triklinik yang kecil, tipis, pseudoheksagonal, fleksibel dengan diameter 0,2-12 μm . Kaolin memiliki kerapatan 2,1-2,6 g/cm^3 . Kapasitas tukar kation kaolinit jauh lebih kecil dari monmorilonit, di urutan 2-10 meq/100 g, tergantung pada ukuran partikel, tapi laju reaksi pertukarannya cepat, hampir seketika (Grim, 1968). Bahan terserap dapat dengan mudah dihilangkan dari partikel karena

adsorpsi terbatas pada permukaan partikel, berbeda halnya dengan montmorillonit, dimana molekul teradsorpsi juga terikat antara lapisan (Weber dkk., 1965).

Lapisan kaolinit dibentuk hanya oleh selembat tetrahedral silika dan lembar oktahedral alumina, yang berisi hampir tidak ada substitusi isomorfik (Bailey, 1980). Hidroksil mengikat lembaran oktahedral ke oksigen dari lembar tetrahedral pada lapisan berturut-turut dalam kristal kaolinit dan tidak ada molekul atau kation yang hadir dalam interlayer ruang. Luas permukaan kaolinit yang demikian dikurangi menjadi luas permukaan eksternal dan luas permukaan tepi. Luas permukaan tepi dan sifat yang diamati pada montmorillonit dan mewakili sekitar 20% dari total luas permukaan. Namun, dua jenis permukaan eksternal didefinisikan untuk kaolinit: satu berhubungan dengan lembar tetrahedral terluar dan lainnya yang terkait dengan lembar oktahedral terluar. Reaktivitas lembar oktahedral eksternal adalah dengan gugus hidroksil ini, yang dapat menghasilkan pH-tergantung pada muatan permukaan oleh reaksi protonasi dan deprotonasi yang dapat bereaksi secara khusus dengan molekul lain (Huertas dkk., 1998). Kaolin dan kaolinit mineral lempung merupakan komponen alami tanah dan terjadi secara luas di udara ambien seperti debu mengambang. Kaolinit dibentuk terutama oleh dekomposisi feldspars (kalium feldspar), granit, dan silikat aluminium. Hal ini juga tidak jarang untuk menemukan kaolin yang disimpan bersama-sama dengan mineral lain (illite, bentonit). Proses pembentukan kaolin disebut kaolinization (Grim, 1968). Pembentukan Kaolinit terjadi dalam tiga cara:

- Remukan/reruntuhan dan transformasi batu karena efek dari faktor iklim (tipe Zettlitz);
- transformasi batu karena efek hidrotermal (Cornwall Jenis); dan
- pembentukan oleh efek iklim dan hidrotermal (tipe campuran).

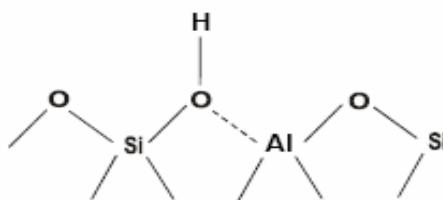
Jenis mineral lempung yang terbentuk selama peluruhan batuan yang mengandung silikat aluminium dipengaruhi oleh iklim, rasio aluminium/silikon, dan pH (Parker, 1988).

2.2 Zeolit

Zeolit merupakan material kristal berpori yang mengandung pori-pori molekul dengan ukuran ($5-12 \text{ \AA}$ atau $0,5-1,2 \text{ nm}$). Nama zeolit berasal dari bahasa Yunani yang mempunyai arti "batu mendidih," dari kemampuan bahan tersebut untuk menyerap air dan melepaskannya saat pemanasan. Zeolit konvensional didasarkan pada kerangka silikat dimana substitusi dari beberapa Si dengan Al (atau logam lainnya) mengarah ke muatan negatif pada kerangka, dengan kation (biasanya Na atau alkali atau alkali tanah logam lainnya) dalam struktur pori. Hal ini menyebabkan sifat penting lainnya antara lain pertukaran ion, dimana ion logam dalam struktur pori dapat digantikan oleh kation lain (misalnya logam, amonium, amonium kuaterner). Zeolit terjadi secara alami dan umumnya dibentuk dalam lingkungan alkali dari sedimen vulkanik dan material. Zeolit pertama kali ditemukan dan diidentifikasi seperti stilbite; zeolit yang kelimpahannya umum antara lain analcime, klinoptilolit, erionit, heulandite, laumontite, dan mordenit. Banyak bahan-bahan tersebut memiliki sifat berharga sebagai adsorben dan bahkan katalis, tetapi bentuk-bentuk alam sering memiliki kesalahan dan penyimpangan dalam struktur mereka yang membatasi aplikasi mereka. Ini adalah pengembangan metode laboratorium sintesis zeolit yang menyebabkan banyak aplikasi zeolit komersial. Zeolit sintetis pertama dibuat dari Na, Si, dan Al di laboratorium Linde di Buffalo, NY. Zeolit sintesis tersebut disebut zeolit A, menjadi yang pertama, dan ditemukan terdiri dari fase sodalite. Aplikasi komersial pertama adalah sebagai agen pengeringan dan masih umum digunakan. Beberapa waktu kemudian, Linde mensintesis zeolit X dan Y; zeolit ini memiliki struktur faujasit dan juga terdiri dari sodalit. Perbedaan utama antara X dan Y adalah rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Untuk Zeolit X adalah 2-3, untuk Zeolit Y adalah 3,5-5,5 yang mana memberikan stabilitas hidrotermal yang lebih besar. Saat itu ditemukan bahwa templat organik dapat digunakan untuk membuat struktur zeolit baru. Pendekatan ini dipelopori oleh Mobil untuk ZK-5 (dari DABCO), Beta (dari ion tetraetilamonium), dan ZSM-5 (dari tetrapropylammonium ion). Seperti zeolit alam, zeolit sintetis umumnya disebut oleh penemu mereka. Karena itu sebagian besar perusahaan yang terlibat dalam sintesis zeolit awal, nama-nama yang berasal dari mereka: ZSM untuk Zeolit

Socony Mobil, LZ untuk Linde Zeolite, ECR untuk Exxon Corporate Research, dan SSZ untuk Standard Selektif Zeolit (dari Chevron). Praktek ini terus terjadi sampai sekarang, saat ini muncul dengan sebutan berdasarkan perguruan tinggi juga (misalnya, ITQ untuk Instituto de Tecnologia Quimica di Valencia) (Puppe, 1999)

Kerangka zeolit disusun dari satuan-satuan tetrahedral $[\text{SiO}_4]^{4-}$ dan $[\text{AlO}_4]^{5-}$ dengan atom oksigen sebagai penghubung antara atom silikon dan aluminium yang digabungkan secara tiga dimensi, ditunjukkan sebagai TO_4 , T = Si atau Al. Penggabungan satuan tetrahedron satu dengan lainnya terjadi adanya pemakaian bersama satu atom oksigen oleh dua tetrahedral, seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 2.1 Tetrahedral $[\text{AlO}_4]^{5-}$ bermuatan negatif, sehingga zeolit alam dan zeolit sintesis memerlukan kation logam alkali (Na^+ , K^+) dan atau alkali tanah (Ca^{2+} , Ba^{2+}) sebagai pusat penyeimbang muatan untuk menjaga kenetralan muatan zeolit (Smart dan Moore, 1993).



Gambar 2.1. Kerangka Zeolit

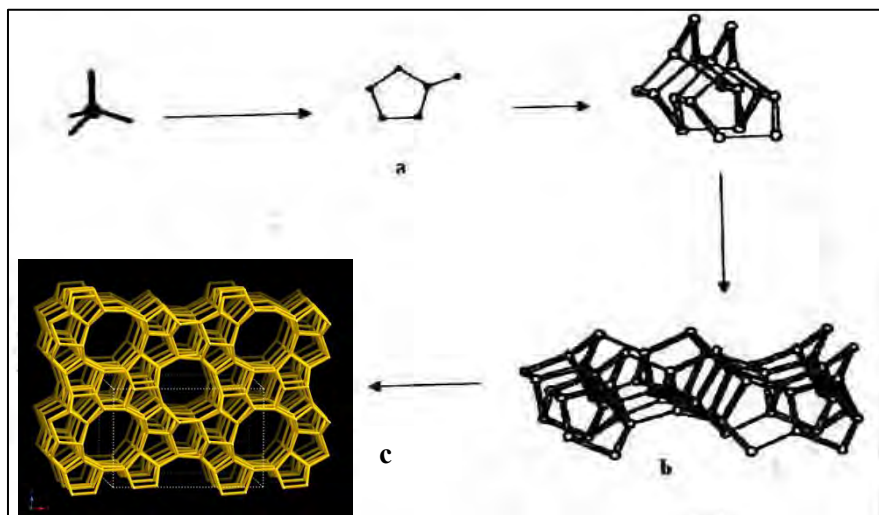
Tetrahedron TO_4 (T = Si atau Al) merupakan unit pembangun primer (*primary building units*, PBU) yang dapat digabungkan dengan berbagai cara untuk membentuk unit pembangun sekunder (*secondary building units*, SBU). Contohnya struktur cincin-4 (dibangun oleh 4 unit TO_4), ganda cincin-4 (dibangun oleh dua cincin-4) dan sebagainya. Penomoran SBU dihubungkan dengan jumlah ikatan tetrahedron TO_4 (Baerlocher, 2001).

2.2.1 ZSM-5

Zeolit socony mobile 5 atau dapat disingkat dengan ZSM-5 merupakan zeolit sintesis yang ditemukan di Nardhem Victoria land yang disintesis pertama kali oleh mobil company tahun 1972. ZSM-5 merupakan salah satu jenis zeolit yang pertama kali dibuat oleh divisi katalis Mobil Oil corporation pada tahun

1972 (Puppe, 1999). Oleh karena itu hasil yang didapatkan adalah padatan dengan diameter pori kisaran 5 angstrom dan perbandingan Si/Al sebagai parameter kristal zeolit selalu di atas 5 atau disebut secara lengkap yaitu ZSM-5 (Kokotailo, 1980). ZSM-5 merupakan keluarga dari zeolit dengan jenis struktur MFI. Struktur MFI dibangun dari 5-1 unit pembangun sekunder (SBU), (SBU memiliki jumlah terkecil dari unit TO_4 , dimana T adalah Si atau Al yang merupakan penyusun utama dari zeolit) dimana saling berikatan membentuk rantai (Lubomira, 1999).

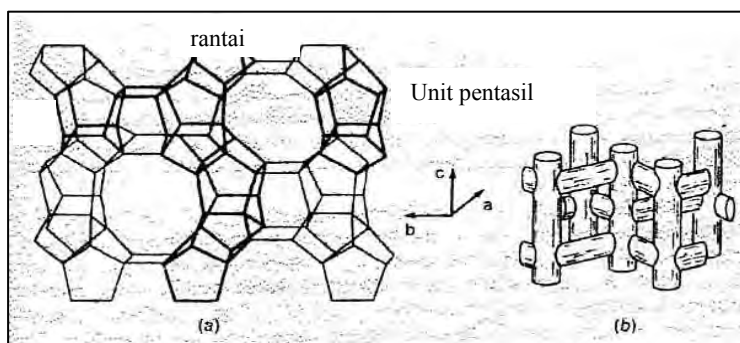
Secara umum rumus struktur dari ZSM-5 adalah $\text{Na}_n (\text{Al}_n \text{Si}_{96-n} \text{O}_{192}) \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$, dimana n antara 3 sampai 27. Struktur ini membentuk tiga dimensi yang memiliki struktur primer, struktur primer zeolit yakni tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 yang dikenal dengan primary building unit (PBU) TO_4 dimana $T = \text{Al atau Si}$, dan masing-masing oksigen terbagi diantara dua unsur T. Tetrahedral tersebut kemudian saling sambung membentuk unit bangun cincin 5-1 pentasil (Gambar 2.2a). Selanjutnya pentasil tersebut akan membentuk “back bone” yang tersambung dengan yang lain dengan kerangka ZSM-5 satu dimensi. Topografi kerangka ZSM-5 satu lapis tersebut membentuk sistem pori terbuka yang terdiri dari 10 atom oksigen, kemudian masing-masing pori tersebut bergabung membentuk suatu saluran tiga dimensi yang mempunyai dua arah dan saling berpotongan (Gambar 2.2c).



Gambar 2.2. Struktur kerangka ZSM-5

Didasarkan pada struktur ZSM-5 tersebut, maka ZSM-5 mempunyai sifat fisik dan kimia yang sangat dipengaruhi oleh berbagai keadaan antara lain faktor kisi dan faktor pori. Faktor kisi ditunjukkan oleh perbandingan Si/Al, dimana angka ini menunjukkan kekuatan keasaman, oleh karena itu penambahan perbandingan Si/Al menaikkan kekuatan keasaman. Faktor pori ditunjukkan oleh diameter pori, apabila diameter porinya besar maka luas permukaan serapan akan semakin kecil, dan apabila diameternya kecil maka zeolit tersebut akan mudah untuk menapis molekul lain yang hendak dilewatkan dalam pori tersebut.

Struktur ZSM-5 didasarkan pada unit pentasil seperti dalam Gambar 2.3(a). Unit-unit ini berkaitan membentuk rantai yang kemudian bergabung menjadi suatu layer (lapisan). Layer-layer ini akan saling tumpang tindih menghasilkan struktur pentasil yang berbeda-beda. Sifat khas dari ZSM-5 adalah memiliki saluran-saluran yang dibatasi oleh jendela cincin-10 dengan diameter sekitar 550 pm. Sistem porinya tidak membentuk rongga yang besar, tetapi zeolit ini mengandung bentuk intersection dimana terdapat ruang kosong dalam jumlah yang banyak untuk terjadi interaksi molekuler. Gambar 2.3(b) memperlihatkan sistem pori ZSM-5 dengan saluran zig-zag sirkuler (Smart dan Moore, 1993).



Gambar 2.3. (a) Unit pentasil dalam struktur ZSM-5, (b) Sistem pori ZSM-5 dengan saluran zig-zag sirkuler

2.3 Sintesis ZSM-5 Mesopori

ZSM-5 mesopori yang disintesis dapat dikategorikan dalam dua tipe berdasarkan tipe mesoporinya. Perbedaan struktur pori tergantung pada metode sintesis. Kategori pertama adalah mesopori intrakristal yaitu ZSM-5 yang

memiliki karakteristik kristal mikropori dari struktur zeolit MFI dan terdapat penambahan mesopori intrakristal pada kristal tunggalnya. Kategori yang kedua adalah mesopori interkristal yaitu polikristalin yang dilengkapi sistem ZSM-5 mikropori dan juga memiliki sistem interkristal mesopori yang dihasilkan dari gabungan kristal zeolit nano (Zhu dkk., 2009).

ZSM-5 mikropori memiliki beberapa kelemahan antara lain tidak mampu mendifusikan reaktan untuk berinteraksi dengan sisi aktif. Keterbatasan ini dapat diatasi dengan mengkombinasikan mesoporositas dari aluminosilikat dengan keasaman dan stabilitas dari zeolit mikropori. Salah satunya dengan percobaan sintesis aluminosilikat mesopori dari suatu pelarut menggunakan prekursor zeolit atau benih gel yang ada dalam suatu surfaktan mesostruktur secara langsung. Metode ini diperkenalkan tahun 2000 oleh Liu dkk, yang mana dideskripsikan dengan sintesis dari aluminosilikat mesopori dari suatu gel dengan cara kristalisasi zeolit ZSM-5. Proses seperti ini biasanya disebut “seeding gel” yang mana dipercaya untuk mengkontaminasi prekursor dari struktur zeolit yang diinginkan, struktur zeolit yang diinginkan adalah mesostruktur dari surfaktan secara langsung. Material mesopori didapatkan oleh Liu dkk dan tidak dapat ditunjukkan pada X-ray diantara sudut $2\theta > 5^\circ$. Di sisi lain, Huang dkk (2000) menerangkan mengenai kristalisasi dari ZSM-5 mesopori dari masing-masing benih gel yang ada dalam surfaktan kationik. Sintesis ZSM-5 mesopori dipengaruhi oleh waktu dan suhu aging serta kandungan aluminium dari benih gel yang ada dalam surfaktan CTABr (Goncalves dkk., 2008).

ZSM-5 dengan kristalinitas yang tinggi, luas permukaan eksternal yang tinggi, volume pori yang besar dan mesopori yang regular dapat diperoleh dari sintesis gel ZSM-5 yang diaging dan terkristalisasi dengan penambahan surfaktan kationik CTABr. Pada analisis dengan menggunakan FTIR terlihat hasil jumlah yang rendah dari prekursor ZSM-5 pada hasil akhir silikat mesopori. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat diketahui bahwa kristal ZSM-5 mesopori hanya terbentuk pada kondisi gel yang diaging pada 60°C , dimana pada kondisi ini terjadi peningkatan pada perubahan bentuk utama MCM-41 menjadi ZSM-5 dengan meningkatnya waktu pemeraman dari 24 jam menjadi 48 jam (Goncalves dkk., 2008).

Ada tiga cara mudah yang digunakan untuk sintesis ZSM-5 dengan mesopori intrakristal atau interkristal, dimana gel PVB (Poli vinil butil) berfungsi sebagai templat pengarah mesoporinya. Tiga cara tersebut dibagi menjadi dua macam strategi sintesis yaitu perlakuan hidrotermal dengan komposit silika/PVB dan rekristalisasi dari prekursor zeolit dengan bantuan gel PVB. Pembuatan komposit silika/PVB dicapai dari dua cara yaitu proses sol-gel dan metode impregnasi. Hasil komposit diperlakukan secara hidrotermal. Selama kristalisasi, PVB bergabung dengan kristal zeolit, membentuk mesopori intrakristal pada zeolit. Cara terakhir sintesis zeolit mesopori adalah rekristalisasi ZSM-5 yang telah ada dengan adanya PVB. Cara ini melibatkan pra-kristalisasi dari aluminasilikat amorf menghasilkan prekursor ZSM-5 yang telah terbentuk. Setelah kristalisasi campuran gel PVB dan ZSM-5 yang telah ada, prekursor ZSM-5 berubah menjadi kumpulan ZSM-5 nanokristal, dimana PVB masih bergabung dalam partikel zeolit. Struktur zeolit yang dihasilkan memiliki tipe gabungan antara mikropori dan interkristal mesopori yang ada akibat penghilangan templat PVB yang bergabung dengan struktur zeolit. ZSM-5 mesopori meningkatkan aktivitas katalis pada disproporsionasi toluen dan transalkilasi dengan aromatik C₉ dan C₁₀ (Zhu dkk., 2009). Perbandingan dari metode sintesis ZSM-5 mesopori dapat dilihat pada Tabel 2.1 yang menunjukkan perbedaan pada luas permukaan (S_{BET}), volum total yang meliputi volum mikropori dan mesoporinya, dan ukuran diameter porinya.

Tabel 2.1 Perbandingan Metode Sintesis ZSM-5 Mesopori.

Metode	S_{BET} (m ² /g)	V_{total} (cm ³ /g)	V_{mikro} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	Diameter Pori (nm)	Referensi
Sol-gel	445	0,32	0,12	0,2	20	(Zhu dkk, 2009)
Impregnasi	381	0,22	0,12	0,1	5	(Zhu dkk, 2009)
Hidrotermal	446	0,47	0,045	0,42	2,4	(Goncalves dkk, 2008)

Wang (2009) mensintesis ZSM-5 Mesopori dengan menggunakan templat TPAOH dan Roti sebagai pengarah struktur pori berukuran meso. Hasilnya menunjukkan bahwa ZSM-5 mesopori berhasil disintesis dengan adanya karakteristik puncak struktur MFI yang ditunjukkan dengan karakterisasi menggunakan Difraksi Sinar-X. Dari karakterisasi menggunakan adsorpsi-desorpsi nitrogen, distribusi ukuran pori berada disekitar 5-40 nm. Sehingga ZSM-5 mesopori telah berhasil disintesis menggunakan roti dengan berlimpah porositas yang baik. Chen dkk (2010) melakukan penelitian sintesis ZSM-5 mesopori dengan penambahan poli etilen glikol, dengan variasi suhu kristalisasi. Variasi suhu kristalisasinya yaitu 413, 433 dan 453 K. Karakterisasi menggunakan Difraksi Sinar-X menunjukkan pada suhu 413 K masih amorf sedangkan pada suhu 453 K kristalinitasnya lebih rendah jika dibandingkan pada suhu 413 K, ini artinya bahwa jika suhu kristalisasi terlalu tinggi maka juga akan merusak formasi kerangka zeolit dengan jumlah penambahan Poly Etilen Glikol yang sama. Luas mesopori yang paling besar pada kristalisasi dengan suhu 413 K. ZSM-5 mesopori dengan kristalinitas tinggi disintesis dengan menggunakan template ganda CTABr dan TPABr dengan kehadiran PEG. PEG dapat mengurangi elektrostatis kekuatan tolakan antara CTA dan TPA karena adanya pasangan elektron tunggal. Fungsi PEG sebagai perancang untuk membuat struktur zeolit bentuk misel disekitar CTABr. Pola SAXRD membuktikan bahwa struktur mesopori akan hilang dengan berkurangnya PEG. Sintesis ZSM-5 mesopori juga bisa disintesis menggunakan templat anorganik seperti resin. Penelitian ini dilakukan oleh Yin dkk (2013) dengan menggunakan resin penukar ion sebagai templat. Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa ZSM-5 berhasil disintesis. Hasil karakterisasi Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen menunjukkan bahwa distribusi ukuran pori berkisar antara 20-30 nm. Uji aktivitas katalitik pada cracking 1,3,5-tri-isopropilbenzen menunjukkan aktivitas katalitik yang tinggi yaitu sekitar 46,7 %. Hal ini disebabkan karena ZSM-5 yang memiliki distribusi pori berukuran meso yang mempunyai dua keuntungan yaitu mempunyai sisi keasaman yang kuat dan transfer massa yang relatif cepat. Pada Tabel 2.2 menunjukkan adanya bahan, templat dan kondisi reaksi yang biasa digunakan untuk sintesis ZSM-5 mesopori.

Tabel 2.2. Bahan dan templat yang digunakan dalam sintesis ZSM- 5 mesopori

Bahan dan templat	Suhu dan waktu kristalisasi	Suhu dan waktu Aging	Referensi
Benih gel, Sodium aluminat, NaOH, Silika koloid (Ludox), H ₂ O	180 °C, 24 jam	100 °C, 16 jam (Benih gel)	Chou dkk. (2006)
Sodium aluminat, TEOS, TPAOH, CTABr, H ₂ O	120 dan 150 °C; 24, 48, 72 jam	30, 60 dan 90 °C; 18, 24, 48, 72 jam	Goncalves dkk. (2008)
Sodium aluminat, TEOS, TPAOH, Roti, H ₂ O	180 °C; 48-168 jam	100 °C; 1,5-3 jam	Wang dkk. (2009)
Sodium aluminat, TEOS, TPAOH, PVB, H ₂ O	140 °C, 72 jam	-	Zhu dkk. (2009)
NaOH, CTABr, Aluminium sulfat, PEG, TPABr, H ₂ O	140, 160, 180 °C; 24 jam	-	Chen dkk. (2010)
TEOS, H ₂ O, sodium aluminat, etanol, NaOH, surfaktan	150 °C; 5 hari	65 °C; 12 jam	Liu dkk. (2012)
Sodium aluminat, silika koloid, H ₂ O, benih gel	180 °C, 24 jam	-	Xue dkk. (2012)
Aluminium isopropoksida, H ₂ O, TEOS, TPAOH, NaOH, etanol	100 °C; 24 jam	-	Yoo dkk. (2012)
Aluminium isopropoksida, H ₂ O, TEOS, TPAOH, CTABr	165 °; 2 jam	-	Jin dkk. (2014)
TEOS, H ₂ O, sodium aluminat, TPAOH, co-polimer (dimetildialyl ammonium klorida akrilamid)	180 °C; 7-10 hari	100 °C; 3 jam	Yang dkk. (2013)
Aluminium sulfat oktadehidrat, TPAOH, TEOS, H ₂ O	100 °C; 48 jam	100 °C; 16 jam	Ma dkk. (2013)
Aluminium isopropoksida, H ₂ O, TEOS, TPAOH, CTABr	150 °C; 8 jam	Suhu kamar; 2 jam	Odedairo dkk. (2012)
Sodium aluminat, TEOS, TPAOH, resin, H ₂ O	100 °C; 24-36 jam	-	Yin dkk. (2013)

2.4 Metode Hidrotermal

Sintesis senyawa secara hidrotermal yaitu dengan cara memanaskan larutan yang bereaksi dalam ruang tertutup diatas titik didihnya. Pembuatan zeolit biasanya dilakukan dengan mengkristalisasikan larutan basa kuat yang mengandung ion zeolit-yang berstruktur tetrahedral. Proses hidrotermal dilakukan pada sistem tertutup dengan menggunakan autoklaf yang terbuat dari baja tahan karat untuk menahan tekanan dan suhu tinggi, sedangkan tempat terjadinya reaksi

digunakan wadah yang terbuat dari teflon yang inert. Dalam teknik hidrotermal yang perlu diperhatikan adalah kombinasi yang tepat antara pelarut, suhu dan tekanan serta stoikiometri reaksi (Ismunandar, 2004). Metode hidrotermal selain mudah dilakukan dan cepat pengerjaannya juga dapat diperoleh material dengan kemurnian tinggi, distribusi ukuran partikel yang sempit serta mempunyai keseragaman ukuran partikel (Somiya dan Roy, 2000). Sistem hidrotermal didefinisikan sebagai metode pembuatan kristal yang tergantung pada kelarutan mineral dalam air panas di bawah kondisi tekanan tinggi. Sistem hidrotermal sesuai untuk pertumbuhan kristal dengan kualitas yang baik dengan komposisi yang dapat dikontrol (Byrappa, 2007).

2.5 Teori Aging

Aging adalah suatu langkah dalam proses nukleasi pada sintesis zeolit, yang dapat mempengaruhi proses kristalisasi dan produk akhir zeolit (Wu dkk., 2008). Aging atau pemeraman juga merupakan faktor penting dalam proses sintesis zeolit. Aging yang terlalu lama tidak diinginkan karena luas permukaan mikropori dan kristalinitas sampel relatif menurun akibat pertumbuhan dan aglomerasi partikel gel yang cepat. Waktu yang tepat dalam aging menguntungkan bagi pembentukan struktur kerangka, ukuran partikel dan sifat dielektrik dari unit sel dalam koloid (Liu dkk., 2003). Proses yang terjadi selama aging adalah pemutusan sebagian atau depolimerisasi silika dalam kondisi basa. Gel amorf yang terbentuk di-aging pada suhu kamar sehingga mempercepat tahap kristalisasi. Dengan meningkatkan waktu aging, jumlah inti kristal yang terbentuk juga meningkat. Alkalinitas atau pH mempengaruhi kejenuhan, kinetika, morfologi, bentuk, ukuran, dan kristalinitas partikel. pH dalam sintesis zeolit biasanya berkisar antara 8 dan 12 (Byrappa dan Yoshimura, 2013).

Telah diketahui selama bertahun-tahun bahwa perilaku kristalisasi dari campuran reaksi sintesis sering tergantung pada sejarah suhu dan waktu sampel sebelum langkah pemanasan utama. Sintesis Breck dari zeolit Y menggunakan silika kolid memerlukan langkah aging sebelum kristalisasi hidrotermal dalam rangka mendorong pembentukan fase faujasit dan menghindari kontaminasi oleh kotoran seperti zeolit P atau S. Kadang-kadang, komposisi sintesis diinokulasi

dengan aging dari sol atau gel, daripada aging dari seluruh campuran reaksi. Prosedur serupa telah dijelaskan untuk zeolit lain, misalnya zeolit L, zeolit omega dan ZSM-5. Perilaku ini tidak terbatas pada sistem yang mengandung fase gel. Dalam sebuah penelitian sintesis analcime, Brock dkk menunjukkan bahwa distribusi ukuran kristal bimodal dapat dihasilkan dari suatu aging dengan reaksi yang jelas pada suhu kamar (Cundy dan Cox, 2005).

Campuran nukleasi biasanya ditemukan menjadi amorf, potensi pembibitan sangat tergantung waktu, yang mana menunjukkan pengembangan komponen terstruktur. Perubahan komposisi kimia yang terjadi selama aging dari prekursor hidrogel faujasit adalah penelitian awal yang dilakukan oleh Polak dan Cichocki. Efek pembentukan produk dengan aging dikaitkan dengan kinerja dari reaksi polikondensasi pada pembentukan kristalisasi. Studi pertama yang menghubungkan efek yang tergantung waktu dengan kontrol ukuran kristal adalah Freund dan Zhdanov. Penelitian ini menunjukkan bahwa aging pada suhu kamar dari gel aluminosilikat Na-A dan Na-X menghasilkan percepatan dari kristalisasi dan penurunan ukuran kristal dari produk, sehingga dapat menghubungkan proses aging secara langsung ke dalam jumlah inti yang terbentuk. Contoh terbaru untuk zeolit A yang berkaitan dengan efek aging pada sintesis menggunakan media microwave, ditemukan bahwa produk dari waktu aging yang singkat (5 menit) adalah amorf, setelah 5 menit pemanasan microwave pada 100 °C, sedangkan zeolit A dapat mengkristal dalam 1 menit pada 120 °C setelah aging semalam dari campuran yang disintesis.

Ukuran kristal dari produk menurun dengan adanya waktu aging, yang menunjukkan bahwa selama proses aging, elemen terstruktur yang terkait dengan proses nukleasi sedang terbentuk. Aging dari campuran reaksi yang paling sering dilakukan adalah pada suhu kamar. Namun, aging kadang-kadang dilakukan pada suhu yang lebih tinggi, dalam beberapa kasus di tingkat lebih tinggi dari suhu sintesis yang utama. Dengan demikian, metode ini telah dijelaskan untuk mempersiapkan zeolit yang kandungan silikanya tinggi untuk bebas pengotor yaitu dengan proses kristalisasi 2 tahap dimana tahap pertama dilakukan pada 245-325 °C selama 1-20 menit dan tahap kedua pada 50-225 °C selama 40 jam atau lebih. Dodwell dan rekan kerjanya telah menggunakan pemanasan 2 tahap

untuk mengurangi ukuran kristal untuk ZSM-5 dan EU-1. Dalam kasus terakhir, hasil sintesis mereka dihasilkan ukuran kristal 30 μ m dari EU-1 dalam sistem statis pada suhu konstan 200 °C. Namun, mereka melakukan reaksi dalam autoklaf pada 150 °C selama 24 jam, diikuti dengan kenaikan suhu sampai 200 °C selama 48 jam, masih memberi EU-1 yang murni tapi ukuran kristalnya adalah submikron. (Cundy dan Cox, 2005).

2.6 Pengaruh Waktu dan Suhu Aging pada Material Zeolit

Goncalves dkk (2008) menjelaskan pengaruh waktu aging dalam sintesis ZSM-5 bahwa suatu peningkatan waktu aging benih gel dari 24 jam menjadi 48 atau 72 jam menghasilkan suatu perubahan yang cepat dari aluminosilikat mesopori menjadi ZSM-5, hal ini mengindikasikan bahwa waktu aging gel yang lebih lama meningkatkan jumlah prekursor ZSM-5 yang terbentuk. Hasil pengamatan Huang (Huang dkk, 2000) dan Frunz (Frunz dkk, 2006) yang melakukan aging gel pada suhu yang sama (25 °C) tetapi dengan waktu yang berbeda juga menunjukkan suatu peningkatan dari jumlah prekursor ZSM-5. Penulis lain yang melakukan aging benih gel selama 24-48 jam menghasilkan kristal yang lebih kecil sekitar 100 nm selama 48 jam. Hal ini menjelaskan bahwa waktu aging benih gel meningkatkan jumlah inti ZSM-5. Gel dari sampel yang mengalami peningkatan pada waktu aging gelnya mengandung prekursor ZSM-5 yang lebih banyak, tetapi sehubungan dengan agregatnya dari bagian prekursor ini menjadi partikel yang lebih besar yang tidak semua bagiannya akan bergabung ke dalam dinding pori, hal ini menjelaskan mengapa pembentukan ZSM-5 berjalan dengan lambat (Goncalves dkk, 2008).

Tabel 2.3 memperlihatkan hasil sintesis membran zeolit dari waktu aging yang berbeda pada suhu aging yang rendah. Dari Tabel 2.3, ukuran Kristal dan kristalinitas membran zeolit yang disintesis dengan kondisi aging yang lebih baik daripada tanpa aging. Penurunan ukuran kristal mungkin juga memperkuat kombinasi membran zeolit. Untuk itu, aging pada suhu rendah menyokong formasi membran zeolit padat selama preparasi membran zeolit (Zhang dkk, 2003). Kim dan Zhang (2003) mempelajari sintesis dari zeolit Fe-ZSM-5 dan menemukan bahwa tingkat kristalisasi dengan aging lebih cepat dan kristalnya

lebih kecil daripada tanpa aging. Oleh karena itu, pengaruh waktu aging pada formasi membran zeolit Fe-ZSM-5 dan zeolit Fe-ZSM-5 adalah sama. Suhu reaksi mempengaruhi secara kuat proses nukleasi dan proses pertumbuhan kristal. Secara umum, aging pada suhu rendah mempromosikan proses nukleasi dan menaikkan jumlah nukleus pada sistem sintesis karena aging pada suhu rendah menawarkan waktu yang dikehendaki untuk mencapai formasi nukleus dengan penghancuran bubuk silika yang menyebabkan formasi kristal lebih kecil. Pada waktu yang sama, sintesis membran zeolit heteroatom, aging juga menyokong kenaikan konsentrasi D5R dan polimerisasi Fe dengan Si.

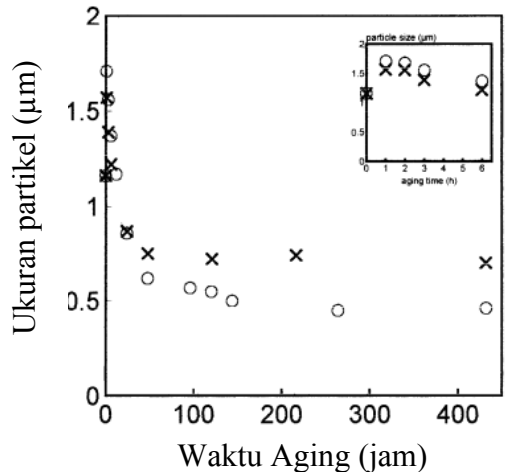
Tabel 2.3 : Pengaruh waktu aging dalam sintesis membran zeolit Fe-ZSM-5

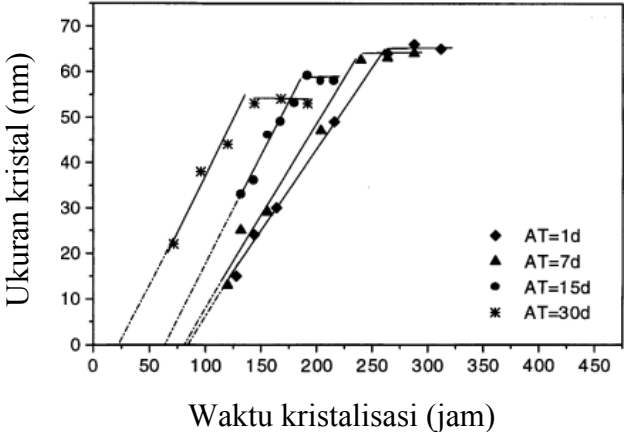
Waktu aging (jam)	Suhu aging (°C)	Ukuran Kristal (μm)	Kristalinitas (%)
0	90	6-8	86
10	90	3-5	88
16	90	3-5	89
24	90	3-4	90

Semakin lama waktu aging maka pengaruhnya akan semakin besar. Berdasarkan penelitian ini, waktu aging yang sesuai untuk membran zeolit Fe-ZSM-5 sekitar 24 jam (Zhang dkk., 2003).

Pada Tabel 2.4 menjelaskan mengenai pengaruh suhu dan waktu aging dari beberapa material zeolit. Pada tabel tersebut menjelaskan pengaruh variasi suhu dan waktu aging pada pembentukan produk baik dalam segi kristalinitas, ukuran partikel/kristal serta pengaruh yang lainnya.

Tabel 2.4. Pengaruh Suhu dan Waktu Aging pada pembentukan material Zeolit.

Material	Waktu aging	Suhu aging (°C)	Hasil	Referensi
Zeolit Y	0, 3, 6, 24, 48 jam	25 dan 4	<p>% Kristalinitas yang dihasilkan Pada Suhu 25 °C : Aging 0 jam = 92 %, 3 jam = 94 %, 6 jam = 95 %, 24 jam = 97 % dan 48 jam = 100 %</p> <p>Pada suhu 4°C : Aging 0 jam = 92 %, 3 jam = 84 %, 6 jam = 89 %, 24 jam = 91 % dan 48 jam = 94 %</p> 	Koroglu dkk. (2002)

			Dengan suhu aging yang semakin rendah dan waktu aging yang semakin lama menyebabkan penurunan ukuran partikel.	
ZSM-5	0, 12, 24, 36 dan 48 jam	Suhu kamar	Aging mendukung pada pembentukan Zeolit ZSM-5 murni. Kristalinitas dan kemurnian ZSM-5 lebih baik dibawah kondisi aging daripada tanpa aging.	Cheng dkk. (2008)
TPA-Silika	1, 7, 15, 30 hari	Suhu kamar	Semakin lama waktu aging menyebabkan, kinetika waktu kristalisasi yang dibutuhkan semakin cepat dan rata-rata ukuran kristal menjadi semakin kecil 	Li dkk. (2001)

Zeolit LTA	24, 48, 72 dan 144 jam	Suhu kamar	Waktu aging antara 24-48 jam, kristal zeolit tidak tumbuh. Sampel mengalami partumbuhan kristal yang relatif cepat pada aging 72 dan 144 jam. Semakin lama waktu aging menyebabkan ukuran kristal semakin kecil. Ukuran Kristal dengan waktu aging 24-48 jam sekitar 1000 nm, sedangkan 72-144 jam kurang dari 1 μm .	Alfaro dkk. (2007)																											
Zeolit NaY	0, 1, 2, 6, 12, 24, 48, 86 jam	Suhu kamar	<div><p>Pada aging 86 jam memerlukan waktu sintesis (kristalisasi) yang relatif lebih cepat, ukuran kristal menjadi semakin kecil dengan bertambahnya waktu aging.</p><table><tr><th>Waktu Aging (jam)</th><th>Waktu Kristalisasi (jam)</th><th>Diameter Padatan (μm)</th></tr><tr><td>0</td><td>80</td><td>4</td></tr><tr><td>1</td><td>48</td><td>2,6</td></tr><tr><td>2</td><td>45</td><td>2,3</td></tr><tr><td>6</td><td>32</td><td>2,7</td></tr><tr><td>12</td><td>32</td><td>1,2</td></tr><tr><td>24</td><td>24</td><td>1,3</td></tr><tr><td>48</td><td>24</td><td>1,1</td></tr><tr><td>86</td><td>20</td><td>1,1</td></tr></table></div>	Waktu Aging (jam)	Waktu Kristalisasi (jam)	Diameter Padatan (μm)	0	80	4	1	48	2,6	2	45	2,3	6	32	2,7	12	32	1,2	24	24	1,3	48	24	1,1	86	20	1,1	Ginter dkk. (1992)
Waktu Aging (jam)	Waktu Kristalisasi (jam)	Diameter Padatan (μm)																													
0	80	4																													
1	48	2,6																													
2	45	2,3																													
6	32	2,7																													
12	32	1,2																													
24	24	1,3																													
48	24	1,1																													
86	20	1,1																													

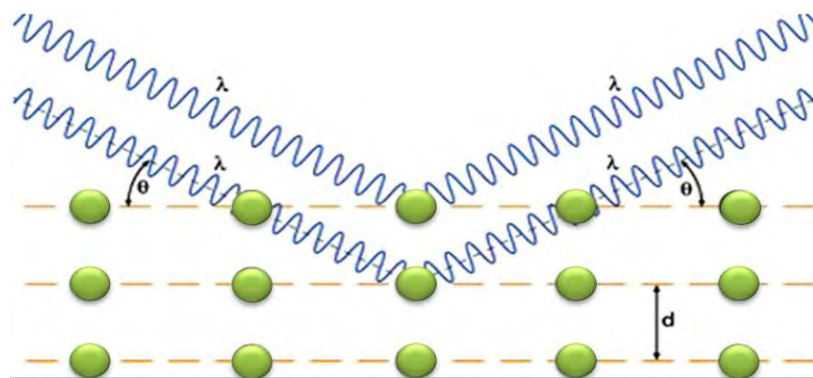
Zeolit NaA	5 menit; 1, 2, 3, 4 dan 20 jam	100	<p>Aging dengan waktu 5 menit menghasilkan produk hasil sintesis yang amorf. Setelah aging 1-2 jam hidroxysodalit mulai teramati. Pada waktu aging 3 jam, zeolite NaA hasil sintesis menunjukkan impurities HS dan material amorf menjadi lebih sedikit dengan ukuran kristal antara 0,4-2 μm. Setelah 4 jam beberapa impurities HS sebagian kecil masih ada dalam produk NaA, hanya ketika campuran sintesis yang diaging sekitar semalam menghasilkan produk NaA yang murni yang terdiri dari kristal yang sangat kecil, 0,1-0,4 μm.</p> <table><tr><th>Waktu Aging (menit)</th><th>Produk (%)</th></tr><tr><td>5</td><td>100 % amorf</td></tr><tr><td>60</td><td>< 10 % HS + 90 % amorf</td></tr><tr><td>120</td><td>< 10 % HS + 90 % amorf</td></tr><tr><td>180</td><td>> 80 % NaA + < 10 % HS + < 10 amorf</td></tr><tr><td>240</td><td>> 90 % NaA + < 10 % HS</td></tr><tr><td>20 jam</td><td>100 % NaA</td></tr></table>	Waktu Aging (menit)	Produk (%)	5	100 % amorf	60	< 10 % HS + 90 % amorf	120	< 10 % HS + 90 % amorf	180	> 80 % NaA + < 10 % HS + < 10 amorf	240	> 90 % NaA + < 10 % HS	20 jam	100 % NaA	Slangen dkk.(1997)
Waktu Aging (menit)	Produk (%)																	
5	100 % amorf																	
60	< 10 % HS + 90 % amorf																	
120	< 10 % HS + 90 % amorf																	
180	> 80 % NaA + < 10 % HS + < 10 amorf																	
240	> 90 % NaA + < 10 % HS																	
20 jam	100 % NaA																	

2.7 Karakterisasi Padatan

2.7.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

XRD Powder merupakan salah satu metode karakterisasi material yang sangat penting dan membantu untuk mengidentifikasi fasa kristalin atau bentuk struktur material padatan, sifat struktur material seperti ukuran kristalin, komposisi fasa, orientasi atom-atom, dan struktur defek yang dimiliki material sampel. XRD menggunakan sinar-X sebagai sumber sinar dalam teknik karakterisasinya. Sinar-X adalah bagian dari radiasi gelombang elektromagnetik dengan panjang gelombang berkisar antara 10^{-10} m sampai dengan 10^{-8} m (1-100 Å), terletak diantara panjang gelombang sinar gamma (γ) dan sinar ultraviolet. Namun hanya 0,3 – 0,25 Å yang digunakan sebagai sumber sinar untuk difraksi sinar-X. Sinar-X dihasilkan akibat adanya perbedaan potensial antara filamen yang bertindak sebagai katoda dengan anoda berupa logam pada suatu ruang vakum, sehingga terjadi adanya pergerakan elektron dengan energi besar diantara kedua elektroda tersebut (West, 1984).

Menurut pendekatan hukum Bragg, kristal dalam suatu material dapat dipandang terdiri atas bidang-bidang datar berupa kisi kristal, yang setiap kisi kristalnya masing-masing berfungsi sebagai cermin. Oleh karena itu, jika suatu material ditumbuk oleh berkas sinar-X dengan panjang gelombang tertentu, maka sebagian sinar-X dipantulkan oleh bidang tersebut yang merupakan atom-atom penyusun material dengan sudut pantul sama dengan sudut datangnya seperti yang diilustrasikan pada Gambar 2.4, sedangkan sebagian sinar-X lainnya diteruskan menembus bidang.



Gambar 2.4. Difraksi sinar-X oleh Kisi Kristal

Berkas sinar yang dipantulkan oleh dua buah bidang pemantul atau lebih hanya saling menguatkan apabila memenuhi Hukum Bragg sebagai berikut:

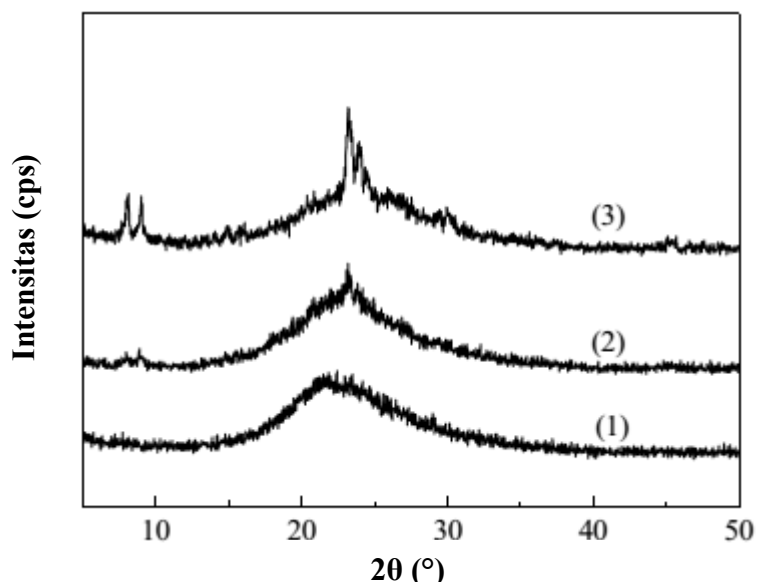
$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots\dots\dots(2.1)$$

Di mana n adalah orde sinar (bilangan bulat, mulai dari 1), λ adalah panjang gelombang dari berkas sinar, θ adalah sudut pantulan (sama dengan 90° dikurangi dengan sudut normal berkas sinar datang) dan d adalah jarak antar bidang pemantul. Dengan mencocokkan nilai-nilai *d-spacing* tersebut dengan indeks Hanawalt, maka dapat diketahui senyawa pada sampel yang dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X tersebut.

Pola difraksi suatu material kristalin dihasilkan sesuai dengan susunan atom-atom pada kristal dari material sampel. Sebagaimana di ketahui bahwa suatu sistem kristal memiliki susunan atom yang tersusun secara teratur dan berulang, serta memiliki jarak antar atom yang ordenya sama dengan panjang gelombang sinar-X. Bentuk pola difraksi sinar-X oleh bidang kisi kristalin dideteksi dengan memposisikan sumber sinar-X, sampel, dan detektor secara benar. Sehingga pola difraksi yang dihasilkan berupa deretan puncak-puncak difraksi dengan intensitas yang bervariasi sepanjang nilai sudut 2θ . Tingginya intensitas yang terdeteksi bergantung pada jumlah atom atau ion, dan distribusinya pada material sampel yang dikarakterisasi. Pola difraksi yang dihasilkan bersifat khas dan karakteristik, bergantung pada kisi kristal, parameter sel, dan panjang gelombang sinar-X yang digunakan (West, 1984).

Untuk mengurangi waktu kristalisasi dan mendapatkan ZSM-5 dengan partikel kecil metode dua langkah diadopsi: suhu yang lebih tinggi (190°C) untuk nukleasi diikuti dengan suhu yang lebih rendah (150°C) untuk kristalisasi. Langkah pertama pada suhu yang lebih tinggi dilakukan untuk mempercepat nukleasi dan langkah kedua pada suhu yang lebih rendah dilakukan untuk mengontrol ukuran kristal pada tingkat kristalisasi yang rendah. Pola XRD untuk zeolit dengan waktu nukleasi yang berbeda pada temperatur yang lebih tinggi (190°C) ditunjukkan pada Gambar 2.5. Tidak terdeteksi untuk puncak ZSM-5 yang diamati setelah waktu reaksi 2 jam. Beberapa puncak kecil hadir untuk

sampel yang disintesis setelah waktu nukleasi 4 jam. Beberapa zeolit ZSM-5 terlihat puncak yang signifikan pada waktu nukleasi 8 jam.



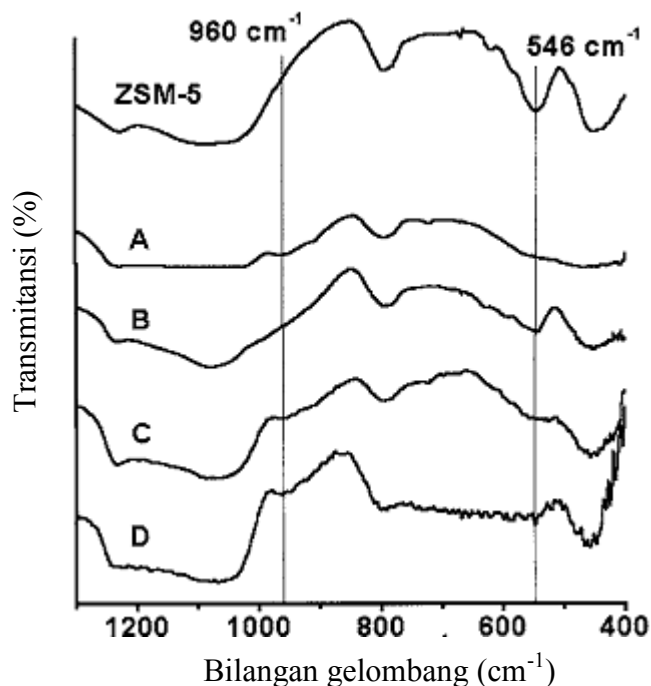
Gambar 2.5. Pola XRD dari sampel ZSM-5 yang diperoleh setelah menggunakan waktu nukleasi pada suhu tinggi dengan variasi waktu (1) 2 jam; (2) 4 jam; (3) 8 jam (Xianliang dkk., 2011).

2.7.2 FTIR

FTIR digunakan untuk mengidentifikasi material, menentukan komposisi dari campuran, dan membantu memberikan informasi dalam memperkirakan struktur molekul. Sampel yang digunakan biasanya berupa material dalam keadaan padat, cair, atau gas. Ukuran sampel umumnya beberapa milligram, tetapi spektra dapat diperoleh dari 50 pikogram dengan teknik dan aksesoris spesifik. Analisa dengan metode ini didasarkan pada fakta bahwa molekul memiliki frekuensi spesifik yang dihubungkan dengan vibrasi internal dari atom gugus fungsi. Ketika sampel diletakkan dalam berkas radiasi IR, sampel mengabsorpsi radiasi pada frekuensi yang sesuai dengan frekuensi vibrasional molecular dan meneruskan seluruh frekuensi yang lain. Spektrometer IR mengukur frekuensi dari radiasi yang terabsorpsi, dan plot hasil dari energi terabsorpsi versus frekuensi dikenal sebagai spectrum IR dari material yang dianalisis. Identifikasi senyawa dapat dilakukan karena perbedaan struktur kimia material akan memberikan vibrasi karakteristik dan menghasilkan spectra IR

yang unik, yaitu, daerah sidik jari untuk tiap-tiap material. Pengukuran FTIR standar berlangsung pada range $7000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, tetapi dapat pula mencapai $\sim 50\text{ cm}^{-1}$, dengan menggunakan tambahan sumber sinar, optik, dan detektor. Keuntungan dari metode FTIR ini yaitu radiasi sumber sinar yang lebih tinggi, perbandingan sinyal/noise ditingkatkan, mengurangi waktu pengukuran, dan akurasi pengukuran yang lebih tinggi dengan spektrometer dispersif cahaya konvensional (Sibilia, 1996).

Spektra IR dari sampel antara $400\text{ dan }1300\text{ cm}^{-1}$ ditunjukkan pada Gambar 2.6. Puncak yang melebar pada $1.000\text{--}1.200\text{ cm}^{-1}$ dan 450 cm^{-1} dikaitkan dengan struktur vibrasi tetrahedron internal yang tidak sensitif, sedangkan pada 800 cm^{-1} menunjukkan struktur vibrasi tetrahedron internal yang sensitif atau struktur tetrahedron eksternal yang sensitif. Puncak kecil yang melebar pada 960 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus silanol pada permukaan dinding pori yang berukuran meso. Sebuah struktur pita yang sensitif, yang muncul disekitar 546 cm^{-1} , menunjukkan adanya lima unit cincin khas struktur ZSM-5. Intensitas rasio antara struktur pita yang sensitif sekitar 550 cm^{-1} dan 450 cm^{-1} menunjukkan ukuran kristalinitas zeolit ZSM-5 (Mohammed dkk., 2005).

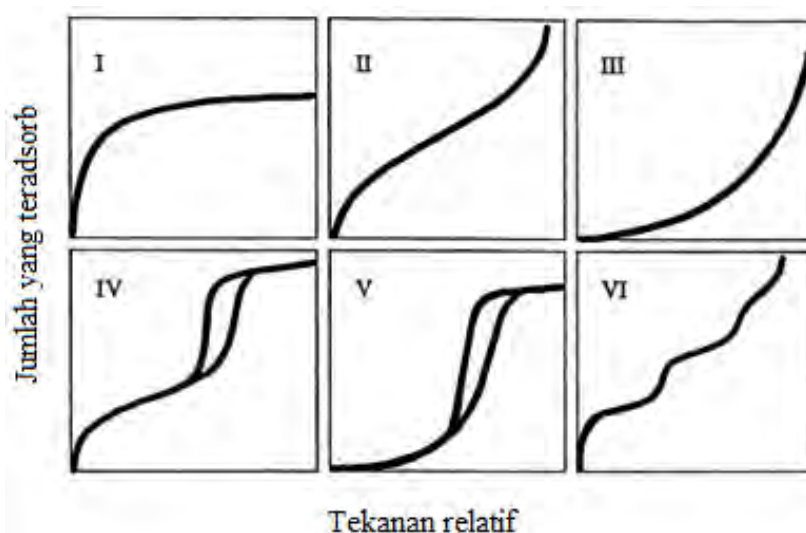


Gambar 2.6. Spektra inframerah sampel ZSM-5 komersil dan sampel yang belum dikalsinasi : A, B, C dan D (Goncalves dkk., 2006)

Perbandingan sampel ZSM-5 yang tidak dikalsinasi pada gambar 2.6 menunjukkan bahwa dengan meningkatnya intensitas sekitar 550 m^{-1} , maka kristalinitas juga akan meningkat. Seringkali rasio antara intensitas dari pita struktur yang sensitif sekitar 550 cm^{-1} dan pita struktur yang tidak sensitif sekitar 450 cm^{-1} dihubungkan dengan kristalinitas ZSM-5. Ratio 550/450 yang tinggi terlihat pada sampel A dan C, sampel D menunjukkan pelebaran puncak antara $750 - 550\text{ cm}^{-1}$ yang mengindikasikan adanya cincin kecil pada struktur silikat (Goncalves dkk., 2008).

2.7.3 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

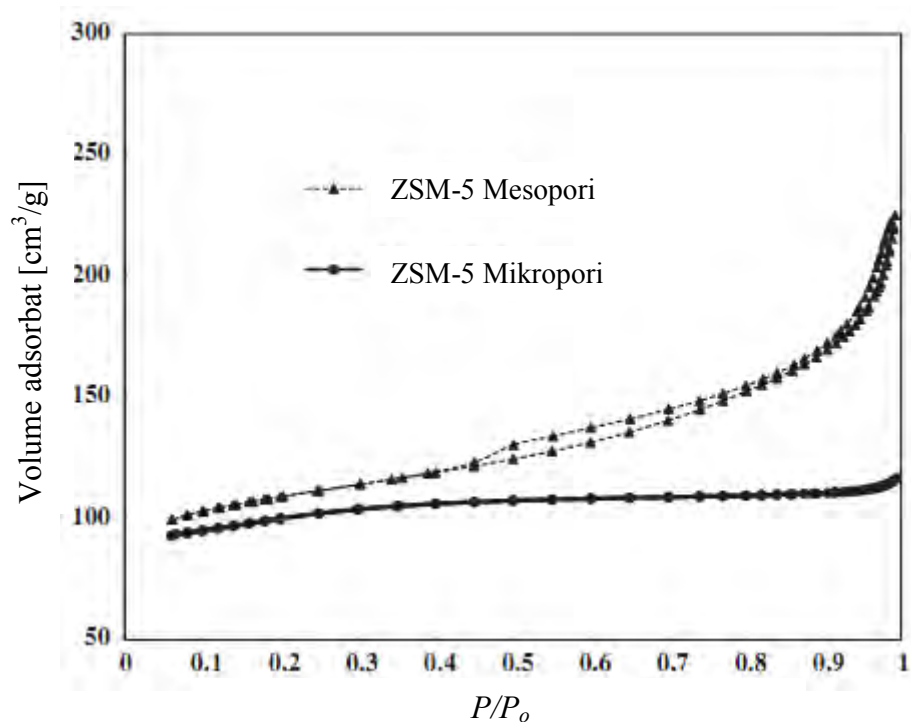
Teori adsorpsi digunakan untuk penentuan luas permukaan spesifik adsorben dan untuk pengukuran harga panas adsorpsi, diantaranya adalah teori BET (Brunauer, Emmet, Teller). Persamaan tersebut didasarkan pada asumsi-asumsi yaitu terjadi adsorpsi banyak lapis bahkan pada tekanan rendah, tidak terjadi interaksi antar molekul yang teradsorpsi, nilai kecepatan adsorpsi sama dengan kecepatan desorpsi, padatan memiliki permukaan homogen yaitu memiliki keadaan energi yang sama. Secara umum penentuan luas tersebut dilakukan melalui adsorpsi fisika gas atau dengan adsorpsi kimia dengan menggunakan larutan. Tipe kurva adsorpsi isoterm ditunjukkan pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7 Klasifikasi Adsorpsi Isoterm Menurut IUPAC.

Skema klasifikasi IUPAC menunjukkan ada enam tipe isoterm untuk kesetimbangan gas atau padat yang didasarkan pada klasifikasi Brunauer sebelumnya. Brunauer mengklasifikasikan ada lima tipe isoterm, yaitu isoterm tipe I, II, III, IV dan V. Isoterm tipe I digunakan untuk menggambarkan adsorpsi pada adsorben mikropori. Tipe ini sesuai dengan tipe monolayer Langmuir, akan tetapi kelima tipe lainnya tidak. Isoterm tipe II dan tipe III berturut-turut menggambarkan interaksi adsorpsi antara adsorbat-adsorben secara kuat dan lemah. Tipe II untuk material yang tidak berpori-pori. Sedangkan isoterm tipe III adalah untuk material berpori dengan kekuatan kohesi antara molekul adsorbat yang lebih besar daripada kekuatan adhesi antara molekul-molekul adsorbat dan adsorben. Isoterm tipe IV dan tipe V karakteristik untuk adsorben mesopori yang berturut-turut mewakili adsorpsi monolayer dan multilayer yang ditambah dengan adanya kondensasi kapiler. Adanya fenomena kondensasi kapiler yang mendatar sebelum dicapainya tekanan jenuh memungkinkan timbulnya efek loop histeresis. Loop histeresis mengindikasikan adanya keberadaan material yang bersifat mesopori. Sedangkan isoterm tipe VI tidak termasuk klasifikasi Brunauer, yang menjelaskan adanya adsorpsi isoterm yang memiliki lebih dari satu langkah (Adamson, 1990).

Gambar 2.8 menunjukkan berbagai jenis isoterm adsorpsi-desorpsi Nitrogen dari sampel ZSM-5 mesopori yang merupakan isoterm tipe-IV [40], hampir mirip dengan sampel ZSM-5 mikropori pada tekanan rendah, namun mengalami peningkatan secara signifikan dalam jumlah adsorpsi dengan tekanan tertentu. Sampel ZSM-5 mikropori menunjukkan isoterm tipe-I (dataran tinggi pada tekanan relatif dan tanpa hysteresis), yang biasanya diamati untuk bahan mikro yang memiliki permukaan eksternal relatif rendah. Fitur karakteristik dari jenis isoterm tipe IV adalah lingkaran histeresis, yang berhubungan dengan kondensasi kapiler yang terjadi pada pori berukuran meso. Mesoporositas ZSM-5 pada gambar di atas menunjukkan loop histeresis tipe-H4, yang sering dikaitkan dengan bahan berpori dengan celah yang sempit.



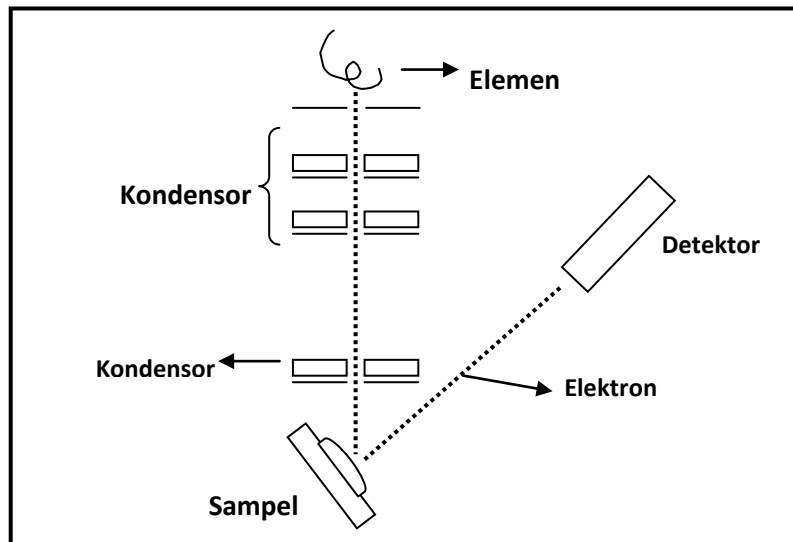
Gambar 2.8. Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen dari sampel ZSM-5 mesopori dan mikropori (Rownaghi dkk., 2012).

2.7.4 *Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)*

Fungsi utama SEM adalah mengetahui morfologi permukaan dari sampel padat. SEM merupakan teknik analisis menggunakan elektron sebagai sumber pencitraan dan medan elektromagnetik sebagai lensanya. Prinsip kerja dari SEM dapat dilihat pada Gambar 2.10. Elektron diemisikan dari katoda (*electron gun*) melalui efek foto listrik dan dipercepat menuju anoda. Filamen yang digunakan biasanya adalah tungsten atau lantanum heksaborida (LaB_6). *Scanning coil* akan mendefleksi berkas elektron menjadi sekumpulan *array* (berkas yang lebih kecil) disebut *scanning beam* dan lensa obyektif (magnetik) akan memfokuskannya pada permukaan sampel. SEM menghasilkan gambar ke dalam bidang 300-600 kali lebih baik dari pada mikroskop optik dan juga dapat menghasilkan gambar tiga dimensi. Kebanyakan alat SEM mempunyai jangkauan magnifikasi dari 20x-100.000x (Whyman, 1996).

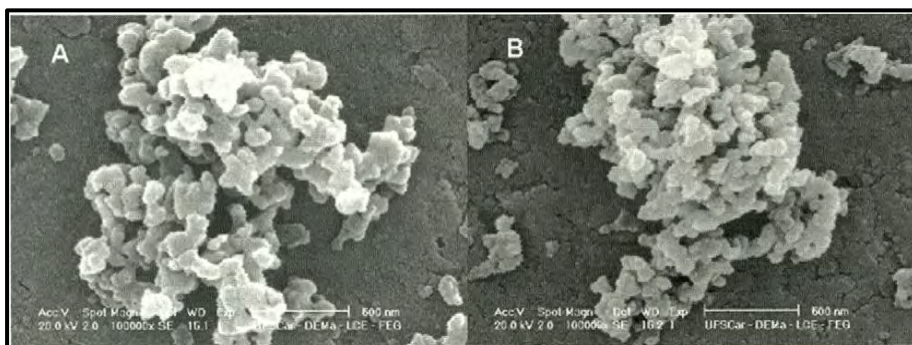
Aplikasi utama dari SEM adalah untuk melihat material menggunakan perbesaran yang maksimum dan memberikan informasi tentang ukuran, bentuk dan komposisi dari permukaan padatan. Metode pengoperasian SEM dilengkapi

dengan instrumen *energy dispersive X-Ray* (EDX) untuk emisi spektra X-ray. EDX digunakan untuk mendapatkan komposisi unsure yang terdapat pada sampel padatan. Instrumen SEM yang dilengkapi dengan detektor EDX, sangat berperan untuk mengidentifikasi unsur dan memetakan distribusi unsur pada sampel (West, 2014).



Gambar 2.9. Diagram *Scanning Electron Microscope* (Whyman, 1996)

Gambar morfologi SEM dari sampel ZSM-5 mesopori ditunjukkan pada Gambar 2.10. Sampel A merupakan sampel dengan suhu kristalisasi sebesar 120 °C, sedangkan sampel B sebesar 150 °C. Gambar 2.10 menunjukkan mikrograf SEM dari sampel A dan B, yang menunjukkan bahwa kedua sampel terdiri dari partikel seperti *plate* dengan beberapa dari sampel tersebut menunjukkan bentuk kasar heksagonal dan ukuran hingga 200 nm.



Gambar 2.10. Mikrograf SEM sampel ZSM-5 mesopori (Goncalves dkk., 2008)

BAB 3

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain peralatan gelas, reaktor *autoclave*, *hotplate*, *magnetic stirrer*, oven, *tubular furnace*, crucible boat, kertas indikator pH universal, instrumen *X-ray diffraction* Phillips Expert, FTIR Shimadzu *Instrument Spectrum One* 8400S, dan instrumen Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen Quantachrome Instruments.

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kaolin dari Bangka Belitung ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$, 47% SiO_2 dan 22% Al_2O_3), natrium hidroksida (NaOH, pelet), LUDOX (SiO_2 , Aldrich, 30%), akuades, heksadeksil-trimetilammonium bromida (CTABr, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, Applichem, 99%), dan gas nitrogen.

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Sintesis ZSM-5 Mesopori

Sintesis ZSM-5 mesopori pada penelitian ini menggunakan metode penelitian Prasetyoko dkk. (2012) dengan menggunakan komposisi rasio molar 10 Na_2O : 100 SiO_2 : 2 Al_2O_3 : 1800 H_2O dan metode hidrotermal dengan penambahan CTABr seperti pada kombinasi modifikasi penelitian Eimer dkk. (2008) dan Goncalves dkk. (2008). Perhitungan berat bahan-bahan yang digunakan tersedia dibagian lampiran no 2.

NaOH pelet sebanyak 1,6 gram dilarutkan ke dalam 19,414 gram akuades dan diaduk selama 30 menit. Setelah itu, kaolin sebagai sumber silica dan alumina sebanyak 1,85 gram ditambahkan secara perlahan sambil diaduk. Selanjutnya ludox sebagai sumber silica tambahan sebanyak 37,1017 gram ditambahkan perlahan dan diaduk kuat agar campuran gel tidak menggumpal. Akuades

sebanyak 19,414 gram ditambahkan ke dalam campuran gel kemudian diaduk selama 8 jam pada suhu kamar. Hasil dari campuran gel diaging selama 12 jam pada suhu 30 °C. Benih silikalit ditambahkan sebanyak 0,1458 gram dan diaduk selama 30 menit. Kemudian campuran dimasukkan ke dalam autoklaf untuk proses kristalisasi tahap pertama pada suhu 80 °C selama 48 jam. Autoklaf kemudian didinginkan dengan aliran air untuk menghentikan proses kristalisasi. Setelah campuran dingin 18,915 gram CTABr ($\text{SiO}_2/\text{CTABr} = 3,85$) ditambahkan secara perlahan dan diaduk selama 1 jam. Campuran gel yang terbentuk kemudian dihidrotermal untuk proses kristalisasi tahap kedua selama 24 jam pada suhu 150 °C. Langkah-langkah diatas diulangi lagi pada suhu aging 50 dan 70 °C, dimana masing-masing suhu dilanjutkan dengan variasi waktu aging 6, 12 dan 24 jam. Tabel 3.1 menunjukkan kondisi sintesis dalam penelitian ini.

Padatan yang terbentuk dicuci dengan akuades sampai pH netral dan dikeringkan pada suhu 60 °C selama 24 jam. Padatan yang telah kering dikalsinasi pada suhu 550 °C (2°C/menit) dengan aliran N_2 selama 1 jam dilanjutkan dengan aliran udara selama 6 jam. Karakterisasi padatan dilakukan dengan XRD (Difraktometer Sinar-X), *Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX) dan FTIR (spektrofotometer inframerah) dan Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen.

Tabel 3.1. Kondisi variasi suhu dan waktu aging pada saat sintesis.

Suhu Aging (°C)	Waktu Aging (jam)
30	6
30	12
30	24
50	6
50	12
50	24
70	6
70	12
70	24

3.3 Karakterisasi Padatan

3.3.1 Difraksi Sinar-X

Padatan yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan teknik difraksi sinar-X (*X-ray Diffraction* Phillips Expert) menggunakan radiasi CuK α pada panjang gelombang $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, voltase 40 kV, dan arus 30 mA dengan rentang sudut $2\theta = 5\text{-}50^\circ$. Perhitungan ukuran partikel menggunakan persamaan Scherrer (Cullity, 1967) sebagai berikut :

$$D_p = \frac{0,9 \lambda}{\beta_{\frac{1}{2}} \cos \theta} \dots \dots \dots (3.1)$$

Dimana D_p = rata-rata ukuran partikel (nm)

$\beta_{1/2}$ = setengah lebar puncak (FWHM) (rad)

θ = sudut difraksi ($^\circ$)

λ = panjang gelombang X-ray (1,54056 \AA)

3.3.2 FTIR

Padatan yang dihasilkan dikarakterisasi dengan FTIR (SHIMADZU) untuk mengetahui ikatan yang terbentuk pada bilangan gelombang 1400 cm^{-1} sampai 400 cm^{-1} .

3.3.3 *Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX)

Padatan yang dihasilkan dikarakterisasi dengan SEM (ZEISS EVO MA 10) dan analisa EDX (BRUKER 129 EV). Sampel *dicoating* dengan Pd/Au selama 15 detik pada tekanan 6×10^{-2} mbar kemudian diletakkan pada alas *carbon tape*. Selanjutnya sampel dianalisa menggunakan SEM dan EDX.

3.3.4 Adsorpsi-desorpsi Nitrogen

Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen diamati dengan menggunakan instrumen Quantachrome Corporation (Nova-1200). Hal yang perlu dilakukan sebelum analisis ini adalah sampel sebanyak 0,2 gram divakum selama 3 jam pada 300°C kemudian dialiri gas Nitrogen pada 77 K. Luas permukaan spesifik (S_{BET}) dihitung dengan persamaan BET (Brunauer-Emmet-Teller), sedangkan distribusi

ukuran pori (*pore size distribution*/ PSD) dianalisis menggunakan metode BJH (Barret-Joiner-Halenda) dan SF (Saito - Foley).

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis ZSM-5 mesopori dari kaolin Bangka Belitung dan ludox (silika koloid) sebagai sumber alumina dan silika. Sintesis ZSM-5 mesopori dilakukan dengan variasi suhu dan waktu aging masing-masing pada 30, 50 dan 70 °C selama 6, 12 dan 24 jam dengan dua tahap kristalisasi. Kristalisasi pertama dilakukan pada suhu 80 °C selama 12 jam, sedangkan kristalisasi kedua pada 150 °C selama 24 jam. Seluruh padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan teknik XRD, FTIR, SEM dan Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen.

4.1 Sintesis ZSM-5 Mesopori

ZSM-5 mesopori telah disintesis dengan metode hidrotermal dengan dua tahap kristalisasi. ZSM-5 mesopori disintesis dengan komposisi rasio molar 10 Na₂O : 100 SiO₂ : 2 Al₂O₃ : 1800 H₂O. Sintesis ZSM-5 mesopori umumnya melibatkan empat hal penting yaitu; pelarut, sumber silika, sumber alumina dan agen pengarah struktur. Pada penelitian ini sintesis ZSM-5 mesopori dilakukan dengan “*seeding gel*” menggunakan surfaktan kationik *cetyltrimethylammonium bromide* (CTABr) sebagai bahan pengarah mesostruktur (Goncalves dkk., 2008).

Padatan ZSM-5 mesopori disintesis dengan NaOH yang dilarutkan dalam aquadest dan kaolin sebagai sumber alumina dan silika. Fungsi dari penambahan NaOH adalah meningkatkan pelarutan kaolin dan sumber ion Na⁺ untuk agen mineralisasi. Mineralisasi pada suasana basa, spesi silikat akan berada dalam bentuk oligomer, sehingga lebih mudah berinteraksi dengan aluminat (Smitha dkk., 2006). Pada penelitian ini sintesis ZSM-5 mesopori dilakukan pada pH basa karena pada pH tersebut di dalam larutan akan terjadi polimerisasi ion-ion pembentuk zeolit. Sintesis zeolit dipengaruhi oleh ion-ion yang ada dalam campuran tersebut. Pada pH > 6 terbentuk anion Al(OH)₄⁻ atau AlO₂⁻ yang merupakan anion pembentuk zeolit yang berasal dari sumber alumina. Hal ini akan berbeda jika larutan dalam keadaan asam yaitu pada pH 1 sampai 4 karena aluminium yang dominan adalah [Al(H₂O)₆]³⁺. Keberadaan kation tersebut akan

menghambat pembentukan kerangka aluminosilikat dari zeolit. Kerangka zeolit juga dipengaruhi oleh keberadaan anion dari silikat. Pada $\text{pH} > 12$, akan terbentuk ion $\text{Si}(\text{OH})_4^-$, yang merupakan ion utama dalam proses pembentukan kerangka zeolit (Hamdan, 1992). Ludox (silika kolid) ditambahkan sebagai sumber silika tambahan. Hal itu dikarenakan sumber silika yang dibutuhkan belum mencukupi untuk terbentuknya ZSM-5. Aquadest ditambahkan kembali ke dalam campuran tersebut sambil diaduk selama 8 jam pada suhu kamar agar distribusi partikel merata. Aquadest memiliki peranan penting sebagai pelarut, mengubah sifat fisik dan kimia reaktan dan produk, serta mempercepat reaksi (Johnson dan Arshad, 2014). Setelah di aduk selama 8 jam kemudian campuran di aging pada $30\text{ }^\circ\text{C}$ selama 6 jam. Aging merupakan suatu proses yang mengacu antara pembentukan gel aluminosilikat dan tahap kristalisasi (Johnson dan Arshad 2014). Menurut Noack dkk (2002), Julbe (2005) dan Gavalas (2006) menjelaskan bahwa aging memiliki efek penting pada pembentukan gel yang mempengaruhi nukleasi dan kinetika pertumbuhan kristal zeolit. Proses aging berfungsi untuk meningkatkan nukleasi, mengurangi waktu induksi dan kristalisasi (Jihong, 2007). Selain itu, aging juga berperan dalam penataan ulang ikatan dan struktur kimia dari fasa padat dan cair (Weitkamp dan Puppe, 1999).

Benih silikalit sebanyak 1 % massa padatan ditambahkan dalam campuran tersebut. Penambahan benih silikalit berfungsi sebagai pengarah struktur MFI (*mobile five-1*). Ketika benih silikalit ditambahkan ke dalam sistem sintesis, benih tersebut akan berfungsi sebagai inti kristal awal untuk menginduksi nukleasi sekunder dan pertumbuhan nanokristal ZSM-5 (Wang dkk., 2010). Selain itu, benih berperan untuk mempercepat pertumbuhan kristal (Weitkamp dan Puppe, 1999), mempercepat waktu kristalisasi dan mengarahkan pembentukan struktur kristal (Vempati dkk., 2006). Sementara itu menurut Cundy dan Cox (2005), penambahan benih juga dapat meningkatkan kemurnian dan mengontrol distribusi ukuran kristal hasil sintesis.

Tahap selanjutnya adalah proses kristalisasi pertama dengan metode hidrotermal pada $80\text{ }^\circ\text{C}$ selama 12 jam. Proses tersebut terjadi secara kontinyu diawali dengan reaksi kondensasi dan diikuti oleh polimerisasi larutan jenuh membentuk ikatan Si-O-Al. Selama proses hidrotermal terjadi pembentukan

jaringan ikatan Si-O-Al dan menghasilkan kluster (prekursor ZSM-5) yang berukuran nano (nanokristal) (Cundy dan Cox, 2005). Nanokluster ini kemudian akan mengalami penataan menjadi agregat yang lebih besar melalui pemanasan. Setelah melalui proses hidrotermal maka proses kristalisasi pertama dihentikan agar pertumbuhan kristal tidak terus berlangsung yang dapat menyebabkan terbentuknya partikel ZSM-5 yang lebih besar. Dalam hal ini tidak diinginkan, karena penggabungan partikel-partikel tersebut akan semakin sulit untuk pembentukan mesostruktur dengan adanya penambahan surfaktan CTABr, sehingga pada proses kristalisasi tahap pertama sangat berpengaruh terhadap pembentukan pori yang berukuran meso pada tahap selanjutnya.

Surfaktan CTABr dengan rasio mol Si/CTABr = 3,85 ditambahkan secara perlahan-lahan. Setelah penambahan CTABr campuran dipanaskan pada suhu 150 °C untuk kristalisasi tahap kedua. Surfaktan CTABr berfungsi sebagai pengarah struktur mesopori. Proses kristalisasi kedua merupakan tahap kristalisasi pembentukan pori berukuran meso dimana terjadi interaksi antara surfaktan dengan nanopartikel aluminosilikat. Setelah proses kristalisasi tahap kedua selesai, padatan yang terbentuk dicuci dengan aquades dengan cara disaring sampai hasil filtratnya mempunyai pH netral. Selanjutnya, padatan tersebut dipanaskan pada suhu 60 °C selama 1 hari untuk menghilangkan air. Penghilangan air pada suhu rendah dilakukan agar air keluar secara perlahan sehingga tidak merusak kerangka Si-O-Al yang sangat rapuh, sebagaimana yang telah dilaporkan oleh Perego dan Villa (1997) yang menyebutkan bahwa penghilangan air pada suhu rendah dapat mengurangi kerusakan struktur padatan. Padatan yang terbentuk kemudian dikalsinasi pada suhu 550 °C selama 1 jam dengan kenaikan suhu 2°C/menit menggunakan aliran gas nitrogen agar dekomposisi templat berlangsung perlahan sehingga tidak merusak struktur kerangka dan memperkuat pembentukan ikatan aluminosilikat (Si-O-Al) yang rapuh (Bérubé dan Kaliaguine, 2008). Selanjutnya dikalsinasi pada suhu 550 °C selama 6 jam pada udara bebas untuk menghilangkan templat organik (karbon) dan menguatkan jaringan Si-O-Al.

Padatan yang terbentuk dinotasikan dengan SA-t-T dimana S adalah sampel hasil sintesis, A adalah aging, t adalah waktu aging, dan T adalah suhu aging. Setelah seluruh tahap kalsinasi selesai, padatan yang terbentuk

dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-X (XRD) untuk mengetahui fase dan kristalinitasnya, spektroskopi inframerah (FTIR) untuk mengetahui ikatan yang terbentuk dan ikatan cincin rangkap lima yang merupakan karakteristik untuk struktur pentasil ZSM-5, adsorpsi-desorpsi N₂ untuk mengetahui luas permukaan dan distribusi ukuran pori, dan SEM untuk mengetahui morfologi permukaan.

4.2 Karakterisasi Padatan

4.2.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

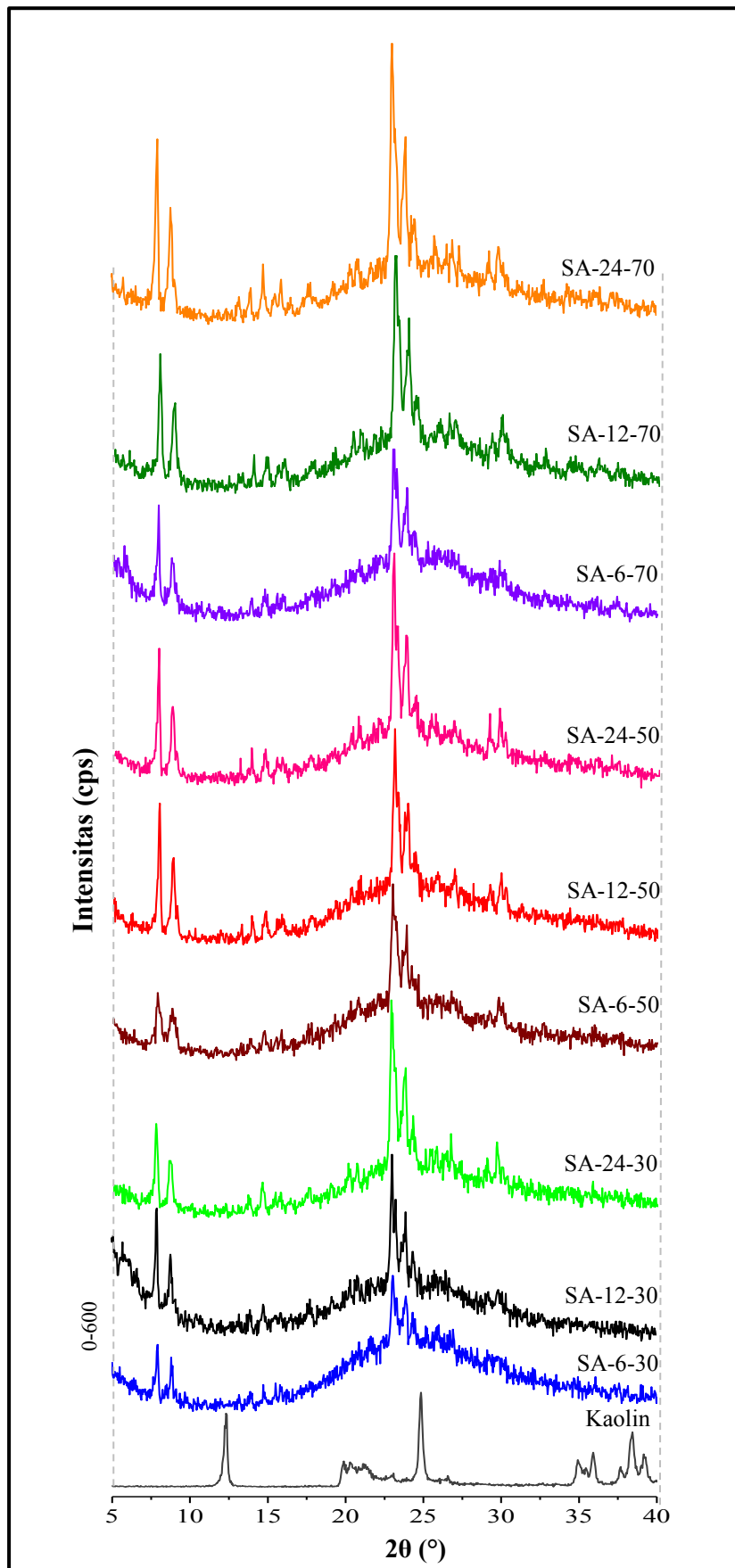
Karakterisasi sampel dengan metode XRD didasarkan pada suatu sampel yang mempunyai bidang kristal. Suatu kristal memiliki bidang yang dibentuk oleh atom-atom yang tersusun secara teratur. Difraksi sinar-X yang disebabkan oleh suatu bidang kristal tertentu ditandai dengan sudut difraksi yang khas. Setiap padatan yang mempunyai struktur kristal tertentu akan memiliki pola difraksi tertentu juga, sehingga struktur suatu padatan dapat diperkirakan berdasarkan pola difraksinya (Sibilia, 1996). Teknik XRD digunakan untuk mengidentifikasi fase kristal dan kristalinitas dari sampel. Pada penelitian ini dilakukan analisis XRD pada sudut 2θ antara 5° - 40° .

Pola difraksi sinar-X dari kaolin dan semua sampel ditunjukkan pada Gambar 4.1. Hasil karakterisasi XRD dari sampel kaolin menunjukkan puncak-puncak karakteristik dari kaolin muncul pada 2θ disekitar 12° , 20° - 25° dan 35° - 40° . Hal ini sesuai dengan hasil yang dilaporkan oleh Wang (2014) dimana puncak-puncak karakteristik dari kaolin muncul pada 2θ di sekitar 12° yang merupakan fase kaolinit, puncak di sekitar 20° yang merupakan fase musqovit, puncak tinggi di sekitar 25° yang merupakan fase kaolinit serta puncak di sekitar 35° - 40° merupakan fase musqovit dan kaolinit. Puncak karakteristik dari kaolin tidak terdapat pada semua sampel SA-6-30 sampai SA-24-70 yang ditunjukkan pada Gambar 4.1. Hal ini mengindikasikan bahwa kaolin telah bereaksi dan mengalami transformasi menjadi ZSM-5. Puncak karakteristik difraksi dari semua sampel pada 2θ sekitar $7,89^\circ$; $8,8^\circ$; $23,04^\circ$; $23,87^\circ$ dan $24,32^\circ$ merupakan karakteristik ZSM-5 dengan struktur MFI (Treacy dkk., 2001). Pola difraksi sinar-X pada Gambar 4.1 menunjukkan bahwa semua sampel terdiri dari fasa MFI dan tidak ditemukan fase kristalin yang lain. Hal ini mengindikasikan bahwa sampel

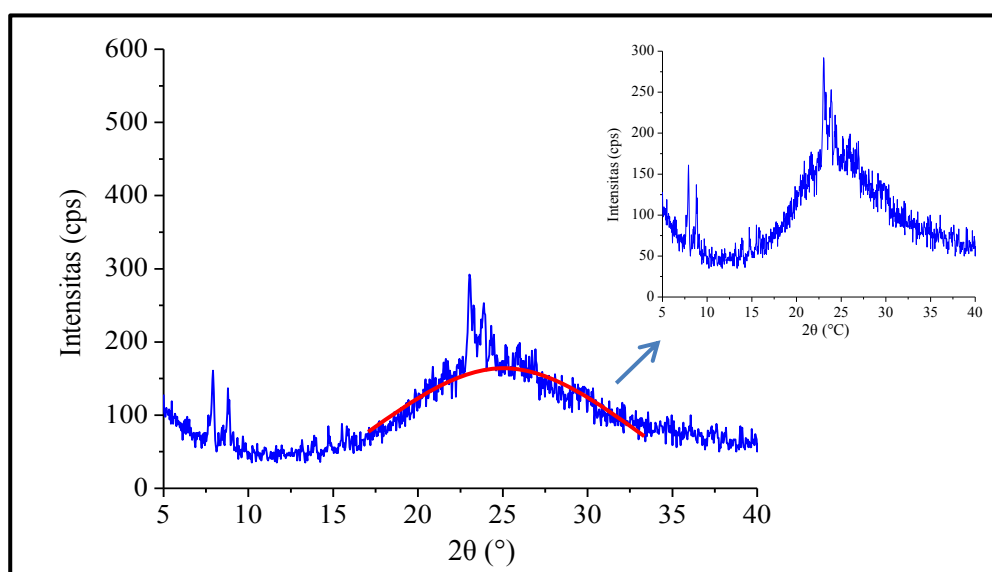
yang disintesis dengan suhu aging yang rendah yaitu pada suhu 30 °C (suhu kamar) dan waktu aging yang relatif singkat yaitu 6 jam dapat terbentuk struktur ZSM-5.

Pola difraksi dari semua sampel juga menunjukkan adanya gundukan dari 2θ antara 15°- 35° selain terlihat puncak karakteristik ZSM-5 pada 23°- 25°. Gundukan tersebut mengindikasikan fase amorf pada padatan. Hal ini terlihat secara jelas pada sampel SA-6-30 yaitu pada Gambar 4.2, yang menunjukkan bahwa sampel SA-6-30 lebih bersifat amorf dibandingkan dengan yang lainnya. Hal ini juga dibuktikan dengan nilai kristalinitas ZSM-5 yang diperoleh sangat rendah yaitu sekitar 29,23 %. Pada Tabel 4.1 menunjukkan kristalinitas relatif dan ukuran partikel dari semua sampel ZSM-5. Kristalinitas relatif dihitung dari jumlah intensitas masing-masing sampel dibagi dengan jumlah intensitas dari standar (Soltanali dkk., 2014). Perhitungan kristalinitas relatif didasarkan pada lima puncak karakteristik dari ZSM-5. Sampel SA-24-70 dipilih sebagai standar karena mempunyai intensitas tertinggi dibandingkan dengan sampel yang lainnya. Berdasarkan tabel tersebut menunjukkan bahwa semakin lama waktu aging dan semakin tinggi suhu aging maka kristalinitas dari sampel akan semakin meningkat. Kristalinitas paling tinggi ditunjukkan pada sampel SA-24-70 sedangkan yang paling rendah adalah sampel SA-6-30, masing-masing sebesar 100 dan 29,23 %.

Puncak yang teramati untuk semua sampel dapat dikaitkan dengan ukuran partikel dari ZSM-5. Ukuran partikel dapat dihitung dari lebar puncak masing-masing sampel. Lebar puncak, diperoleh dari puncak di sekitar 23,04° (puncak tertinggi) dengan fungsi Gaussian (Goncalves dkk., 2006). Fungsi Gaussian tersebut yang nantinya digunakan untuk menentukan ukuran partikel dengan rumus Scherrer (Persamaan 3.1). Tabel 4.1 menunjukkan bahwa sampel SA-6-30 mempunyai ukuran partikel yang paling kecil yaitu sekitar 17 nm, sedangkan sampel SA-24-70 mempunyai ukuran partikel yang paling besar yaitu sekitar 24,81 nm dibandingkan dengan sampel yang lainnya.



Gambar 4.1. Pola difraksi sinar-X dari kaolin dan sampel ZSM-5



Gambar 4.2. Pola difraksi sinar-X dari sampel SA-6-30

Tabel 4.1 Kristalinitas relatif dan ukuran partikel dari sampel ZSM-5

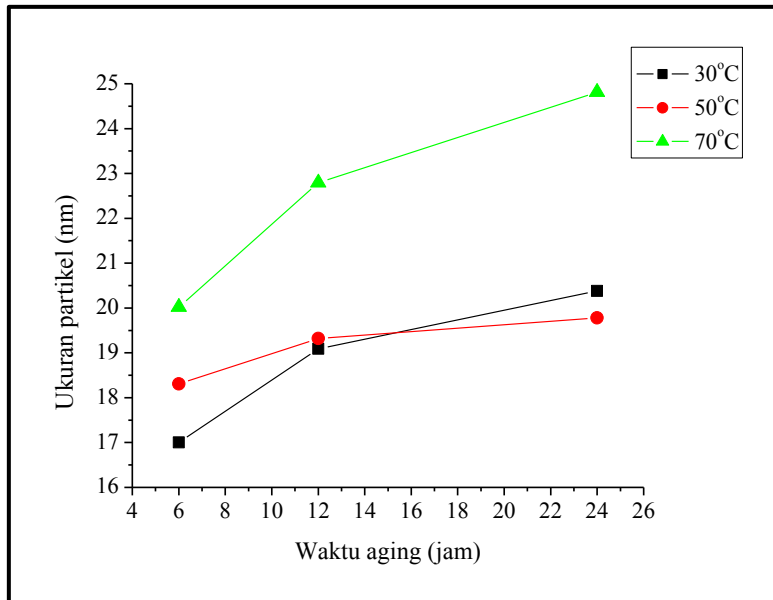
Sampel	Intensitas puncak					Kristalinitas Relatif (%) ^a	Ukuran partikel (nm) ^b
	7,89°	8,8°	23,04°	23,87°	24,32°		
SA-6-30	99,38	50,75	144,75	90,04	48,08	29,23	17,00
SA-12-30	216,43	125,47	277,38	147,41	89,01	57,77	19,09
SA-24-30	165,11	95,10	348,10	222,75	123,02	64,41	20,38
SA-6-50	99,00	67,73	273,3	192,01	71,90	47,52	18,31
SA-12-50	236,19	142,53	371,83	229,05	123,07	74,44	19,32
SA-24-50	221,78	123,72	372,67	250,84	135,90	74,59	19,78
SA-6-70	197,27	90,56	218,68	144,94	150,40	54,13	20,02
SA-12-70	234,48	137,09	423,44	255,55	159,94	81,72	22,79
SA-24-70	312,07	184,04	501,95	313,77	169,44	100	24,81

^a kristalinitas dihitung dari jumlah intensitas puncak tertinggi sampel dibandingkan dengan jumlah intensitas puncak tertinggi standar

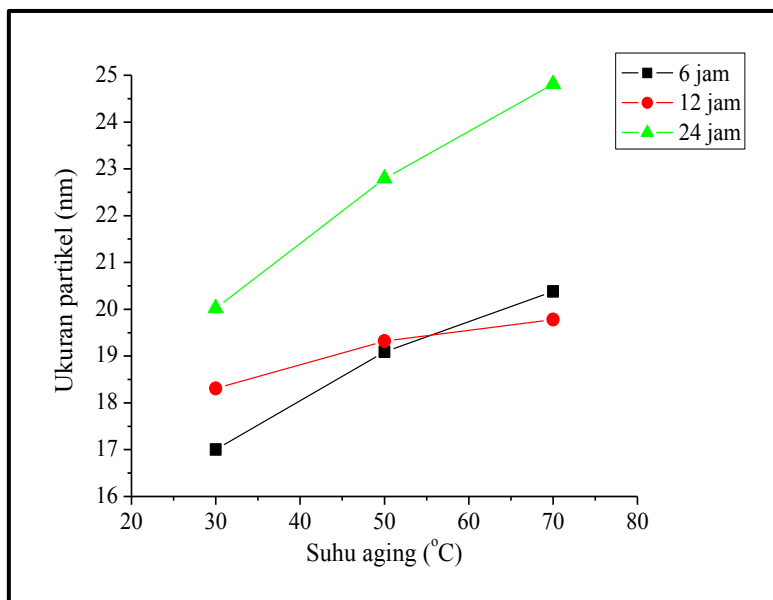
^b perhitungan ukuran partikel menggunakan persamaan Scherrer (Cullity, 1967)

Hubungan antara waktu dan suhu aging terhadap ukuran partikel ditunjukkan oleh Gambar 4.3 dan 4.4. Semakin lama waktu aging menyebabkan ukuran partikel menjadi semakin besar. Hal ini dapat diamati pada suhu aging 70 °C, ukuran partikel sampel semakin besar dengan kenaikan waktu aging dari 6, 12

dan 24 jam yaitu secara berturut-turut 20,02; 22,79 dan 24,81 nm. Hal yang serupa juga terjadi pada sampel yang disintesis dengan suhu aging pada 30 °C yaitu secara berturut-turut 17; 19,09; dan 20,38 nm. Hal ini mengindikasikan bahwa proses aging berperan penting dalam pertumbuhan kristal ZSM-5.

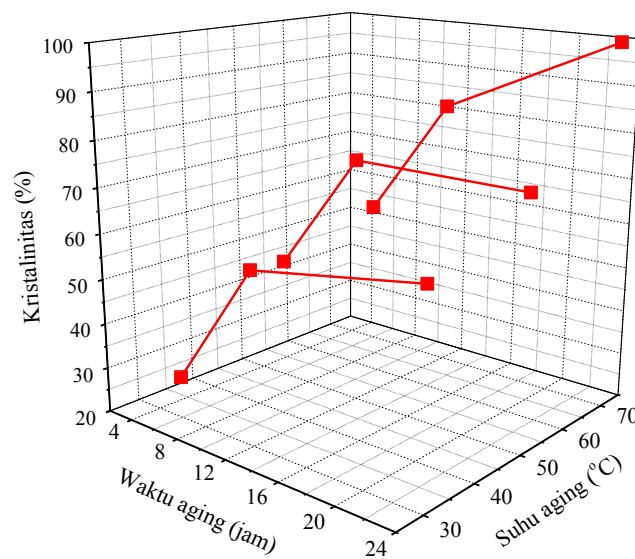


Gambar 4.3. Hubungan waktu aging terhadap ukuran partikel



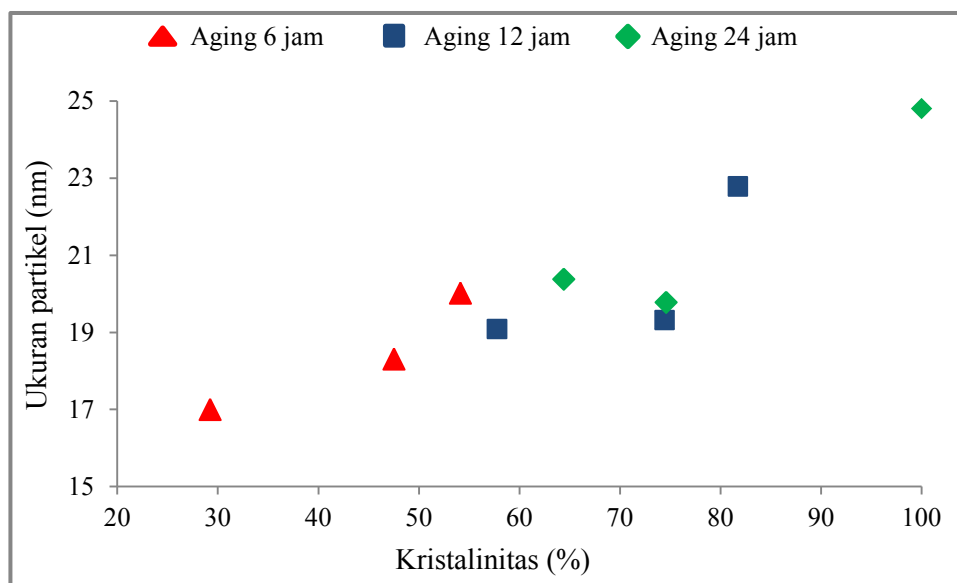
Gambar 4.4. Hubungan suhu aging terhadap ukuran partikel

Hubungan antara suhu dan waktu aging terhadap kristalinitas sampel ZSM-5 ditunjukkan pada Gambar 4.5. Semakin tinggi suhu aging dan semakin lama waktu aging menyebabkan kristalinitas menjadi meningkat. Kristalinitas meningkat secara signifikan dengan bertambahnya waktu aging daripada pengaruh suhu aging. Gambar 4.5 terlihat jelas bahwa pada suhu yang sama maka kristalinitas akan meningkat seiring dengan bertambahnya waktu aging, begitu sebaliknya dengan waktu aging yang sama maka kristalinitas akan meningkat seiring dengan meningkatnya suhu aging. Hal itu dapat diamati pada suhu aging 70 °C, kristalinitas sampel semakin meningkat dengan kenaikan waktu aging dari 6, 12 dan 24 jam yaitu secara berturut-turut 54,13; 81,72 dan 100 %. Hal yang serupa juga terjadi pada sampel yang disintesis dengan suhu aging 30 °C yaitu secara berturut-turut 29,23; 57,77; dan 64,41 %. Pengaruh dari suhu aging yang lain terhadap kristalinitas sampel yaitu pada waktu aging selama 24 jam, kristalinitas sampel semakin meningkat dengan kenaikan suhu aging dari 30, 50 dan 70 °C yaitu secara berturut-turut 64,41; 74,59 dan 100 %. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Koroglu dkk. (2002) dimana pada suhu aging yang sama (25 °C) maka kristalinitas dari sampel akan meningkat seiring dengan bertambahnya waktu aging dari waktu aging 0 jam sampai 48 jam. Zhang dkk. (2003) menjelaskan bahwa tingkat kristalisasi dengan aging lebih cepat daripada tanpa aging. Suhu aging mempengaruhi secara kuat proses nukleasi dan proses pertumbuhan kristal. Hasil pengamatan Huang dkk. (2000) dan Frunz dkk. (2006) yang melakukan aging gel pada suhu yang sama (25 °C) tetapi dengan waktu yang berbeda menunjukkan suatu peningkatan dari jumlah prekursor ZSM-5. Hasil penelitian ini juga sesuai dengan hasil penelitian Jihong (2007) yang menjelaskan bahwa proses aging berfungsi untuk meningkatkan nukleasi, mengurangi waktu induksi dan kristalisasi.



Gambar 4.5. Hubungan suhu dan waktu aging terhadap kristalinitas

Hubungan antara kristalinitas dengan ukuran partikel ditunjukkan pada Gambar 4.6. Gambar tersebut menunjukkan bahwa sampel dengan kristalinitas tertinggi memiliki ukuran partikel yang paling besar dibandingkan dengan yang lainnya. Sampel dengan kristalinitas 100 % memiliki ukuran partikel sekitar 24,81 nm. Sampel tersebut adalah sampel yang diaging pada suhu 70 °C selama 24 jam. Sampel dengan kristalinitas yang paling rendah yaitu 29,23 % didapatkan ukuran partikel sekitar 17 nm. Hal ini menunjukkan bahwa ukuran partikel meningkat seiring dengan meningkatnya kristalinitas. Ini terjadi karena sampel yang memiliki ukuran partikel lebih besar akan menghasilkan pantulan sinar-X yang semakin banyak, sehingga semakin banyak pantulan sinar-X pada sampel maka intensitas yang dihasilkan akan semakin tinggi pada difraktogram, sehingga kristalinitas dari ZSM-5 yang dihasilkan juga akan semakin tinggi. Hasil ini sesuai dengan penelitian Xue dkk (2012) yang menjelaskan bahwa ukuran partikel dari zeolit berpori hirarkis menurun seiring dengan menurunnya kristalinitas.



Gambar 4.6. Hubungan antara kristalinitas terhadap ukuran partikel

4.2.2 Spektroskopi Inframerah (FTIR)

Karakterisasi FTIR digunakan untuk mengidentifikasi ikatan yang terbentuk dari suatu sampel. Sampel yang digunakan biasanya berupa material dalam keadaan padat, cair, atau gas (Sibilia, 1996). Pada penelitian ini, karakterisasi dengan teknik FTIR digunakan untuk mengetahui puncak karakteristik dari kaolin, puncak karakteristik yang berhubungan dengan terbentuknya struktur ZSM-5 pada bilangan gelombang sekitar 550 dan 1200 cm^{-1} (Kirschhock dkk., 1999), serta untuk mengetahui terbentuknya pori berukuran meso pada sampel. Terbentuknya pori berukuran meso ini ditandai dengan gugus silanol (Si-OH) pada bilangan gelombang sekitar 960 cm^{-1} (Goncalves dkk., 2008).

Gambar 4.7 menunjukkan spektra IR dari kaolin dan sampel ZSM-5. Karakterisasi dengan FTIR dilakukan pada bilangan gelombang 1400-400 cm^{-1} . Puncak-puncak karakteristik dari kaolin muncul pada bilangan gelombang 1107, 1029, 913, 791, 755, 692, 541, 466 dan 428 cm^{-1} . Puncak sekitar 1107 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur dalam tetrahedral SiO_4 atau AlO_4 , puncak sekitar 1029 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur Si-O-Si pada bidang (*Si-O-Si in plane stretching*) (Castellano dkk., 2010). Puncak sekitar 913 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi tekuk Al-O-H. Puncak di sekitar 791 cm^{-1} menunjukkan adanya

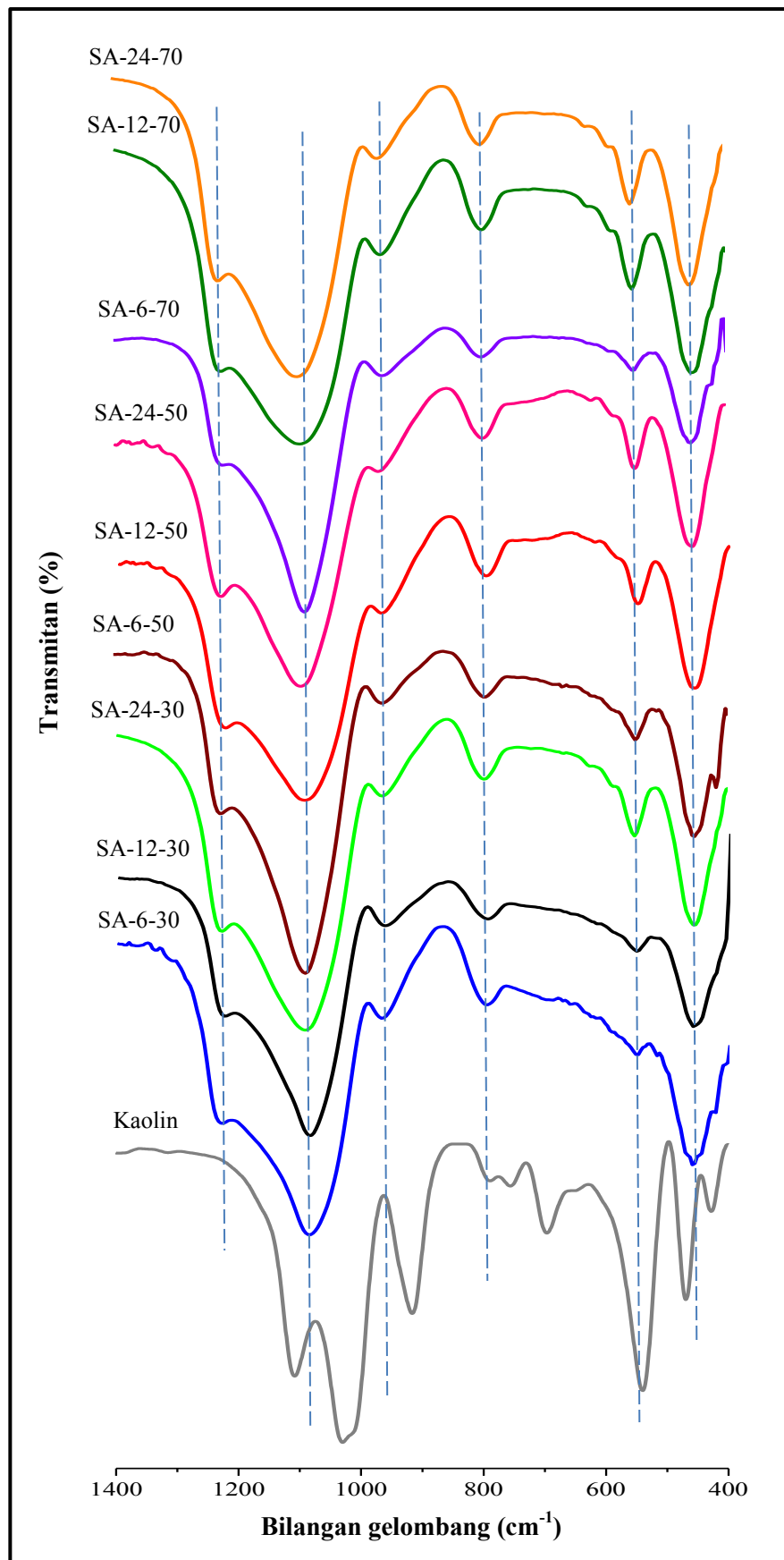
ikatan Si-O-Si (Temuujin dkk., 2001). Puncak pada 696 dan 754 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur simetri T-O dimana T adalah Si atau Al, puncak sekitar 541 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur Si-O-Al (Tang dkk., 2002). Puncak sekitar 466 dan 428 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi tekuk TO. Puncak-puncak karakteristik kaolin tersebut sesuai dengan penelitian yang dilakukan Du dan Yang (2012) dimana kaolin yang digunakan adalah kaolin alam tanpa kalsinasi.

Spektra IR dari sampel setelah hidrotermal yaitu SA-6-30 sampai SA-24-70 menunjukkan puncak yang serupa. Semua sampel menunjukkan puncak sekitar 459, 551, 794, 964, 1087 dan 1226 cm^{-1} . Puncak-puncak pada bilangan gelombang tersebut merupakan puncak karakteristik untuk ZSM-5. Semua spektra dari sampel SA-6-30 sampai SA-24-70 terlihat berbeda dengan spektra dari material kaolin. Hal ini mengindikasikan bahwa kaolin telah bereaksi sehingga terbentuk struktur ikatan baru yaitu terbentuknya ZSM-5. Munculnya pita serapan sekitar 1100 cm^{-1} merupakan model vibrasi ulur asimetris TO_4 . Puncak sekitar 459 cm^{-1} merupakan vibrasi tekuk T-O untuk struktur tetrahedron internal yang sensitif, sedangkan pada 794 cm^{-1} merupakan vibrasi yang dikaitkan dengan struktur tetrahedron internal sensitif atau struktur tetrahedral eksternal sensitif (vibrasi ulur simetris eksternal) yang khas untuk bahan yang mengandung silika (Tao dkk., 2003). Sebuah struktur pita yang sensitif sekitar 551 cm^{-1} menunjukkan adanya unit cincin lima yang khas (pentasil) untuk struktur ZSM-5 dan merupakan karakteristik struktur zeolit jenis MFI (Kirschhock dkk., 1999). Puncak sekitar 1.226 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur eksternal asimetris untuk ikatan TO_4 . Puncak disekitar 1226 cm^{-1} tersebut merupakan puncak yang sensitif terhadap perubahan struktur dari vibrasi eksternal tetrahedral yaitu terjadi perubahan posisi atom dalam panjang ikatan maupun sudut dari ikatan dengan unit tetangga pada jembatan oksigen Si-O-Si (Mozgawa dkk., 2004). Semua sampel menunjukkan adanya puncak pada 551 cm^{-1} , hal ini mengindikasikan bahwa ZSM-5 berhasil disintesis dari kaolin tanpa kalsinasi. Hal ini juga didukung dari hasil XRD dari semua sampel yang menunjukkan pola difraktogram yang hampir sama dimana pola difraktogramnya menunjukkan struktur MFI yang merupakan karakteristik untuk struktur ZSM-5. Puncak bahu

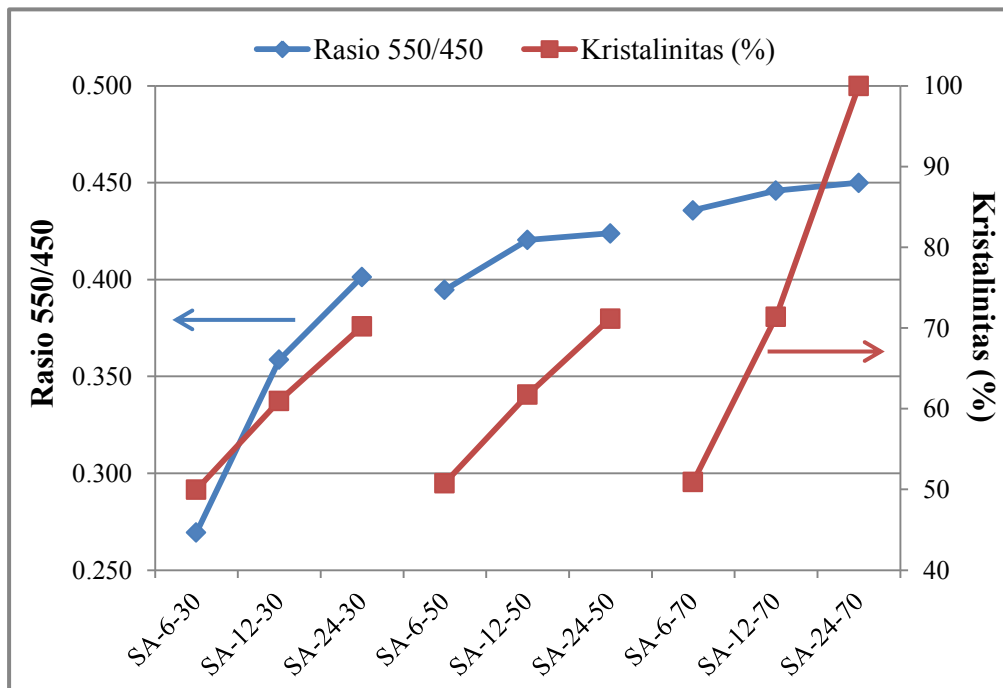
juga teramati pada 960 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus silanol terminal pada permukaan dinding mesopori (Goncalves dkk., 2008)

Intensitas yang rendah pada struktur pita yang sensitif di sekitar 550 cm^{-1} juga diamati pada Gambar 4.7 yang menunjukkan bahwa hanya sejumlah kecil prekursor ZSM-5 yang bergabung ketika ZSM-5 diaging pada $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 6 dan 12 jam (sampel SA-6-30 dan SA-12-30). Di sisi lain, peningkatan intensitas di sekitar 550 cm^{-1} diamati pada spektra dampel SA-12-70 dan SA-24-70 yang menunjukkan bahwa peningkatan suhu dan waktu aging dapat meningkatkan jumlah prekursor ZSM-5 yang bergabung dalam aluminosilikat. Sampel dengan waktu dan suhu aging pada sintesis yang relatif rendah menunjukkan padatan yang lebih amorf dibandingkan yang lainnya. Hal ini sesuai dengan hasil karakterisasi menggunakan XRD dan mengindikasikan bahwa pembentukan sebelumnya dari padatan amorf dalam sintesis kemudian akan berubah menjadi kristal zeolit ZSM-5. Hal ini juga telah diamati oleh Van Grieken dkk (2000) yang menunjukkan bahwa intensitas pita dari cincin lima (pentasil) pada semua sampel meningkat secara progresif dengan meningkatnya waktu sintesis dari 84 jam menjadi 216 jam pada $80\text{-}120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Rasio area puncak di sekitar 550 cm^{-1} dan 450 cm^{-1} dapat dikaitkan dengan vibrasi tetrahedral internal yang dapat diambil sebagai ukuran untuk kristalinitas ZSM-5 (Mohammed dkk., 2005 dan Stojkovic dkk., 1989). Gambar 4.8 menunjukkan hubungan antara rasio area puncak pada bilangan gelombang $550/450\text{ cm}^{-1}$ terhadap kristalinitas. Gambar tersebut menunjukkan bahwa semakin tinggi kristalinitas dari sampel ZSM-5 mesopori maka rasio area pada $550/450\text{ cm}^{-1}$ juga semakin tinggi. Berdasarkan Gambar 4.8 tersebut dapat disimpulkan bahwa sampel SA-24-70 memiliki kristalinitas yang paling tinggi dibandingkan dengan sampel yang lainnya karena memiliki rasio area $550/450\text{ cm}^{-1}$ yang paling tinggi. Hal ini juga didukung dengan hasil dari karakterisasi menggunakan XRD.

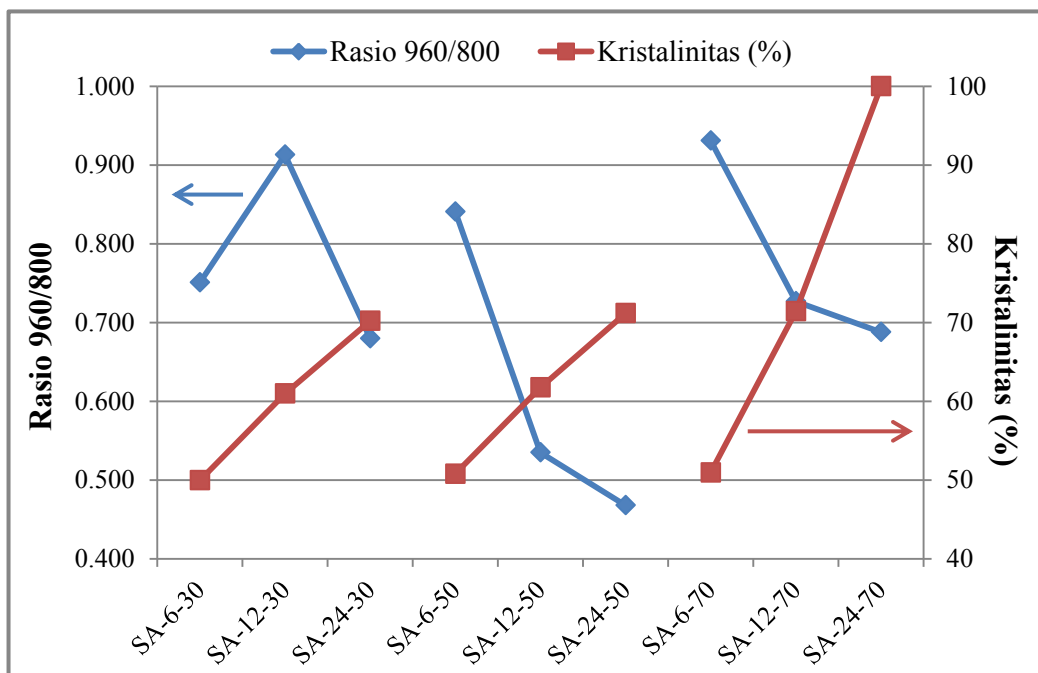


Gambar 4.7. Spektra FTIR dari kaolin dan sampel ZSM-5



Gambar 4.8. Hubungan antara rasio pada $550/450 \text{ cm}^{-1}$ terhadap kristalinitas

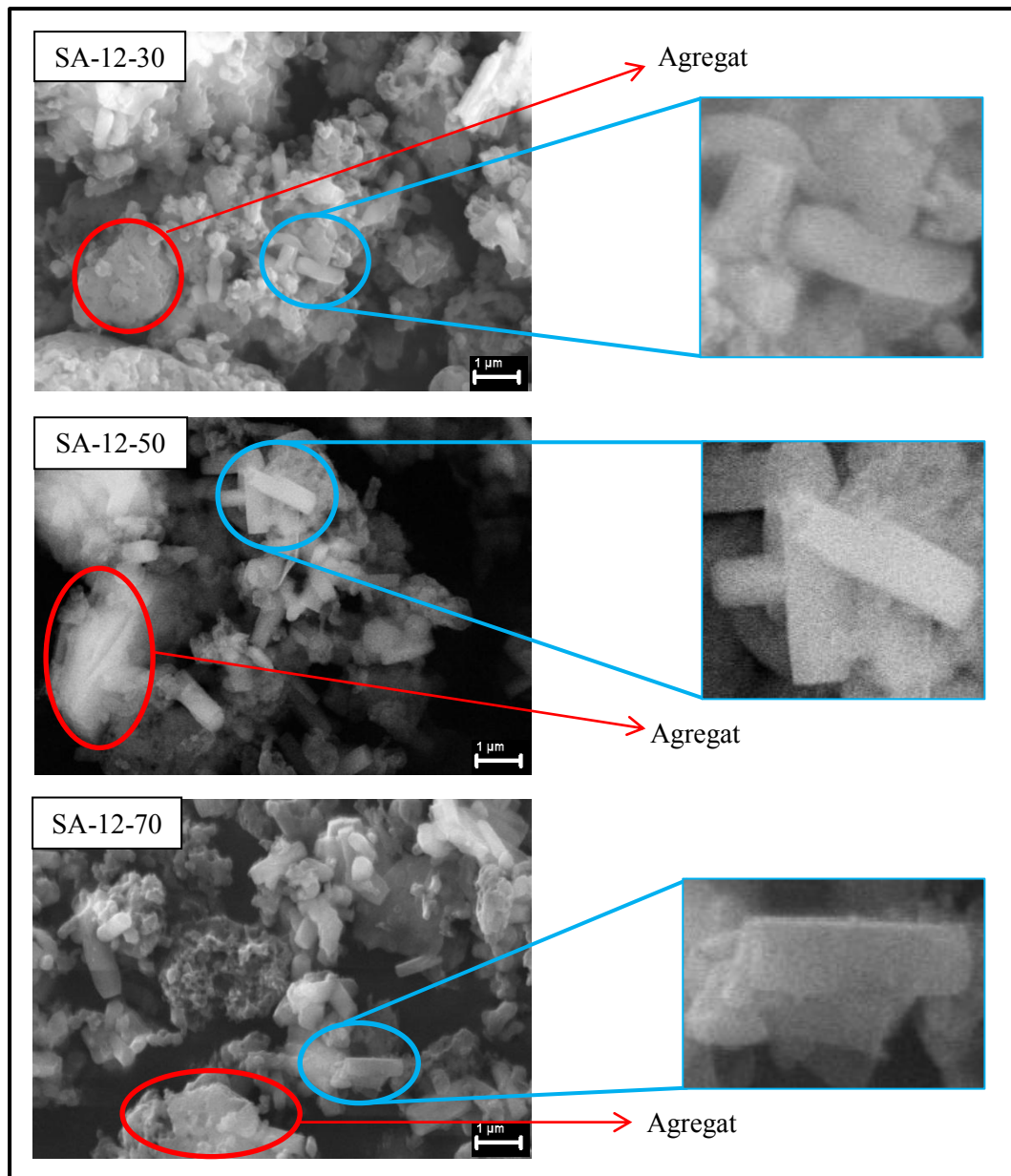
Rasio area puncak di sekitar 960 cm^{-1} dan 800 cm^{-1} ditunjukkan pada Gambar 4.9. Rasio area pada 960 cm^{-1} dan 800 cm^{-1} menunjukkan adanya pori berukuran meso (fase amorf) yang ditandai dengan vibrasi Si-O-H. Gambar 4.9 menunjukkan bahwa sampel SA-6-70 memiliki rasio yang paling tinggi dibandingkan dengan sampel yang lainnya. Hal ini mengindikasikan bahwa sampel tersebut memiliki pori berukuran meso yang paling banyak. Bagaimanapun, keberadaan luas mesopori pada sampel tersebut dianalisis lebih lanjut pada bagian karakterisasi dengan teknik adsorpsi-desorpsi nitrogen.



Gambar 4.9. Hubungan antara rasio pada 960/800 cm^{-1} terhadap kristalinitas

4.2.3 SEM-EDX

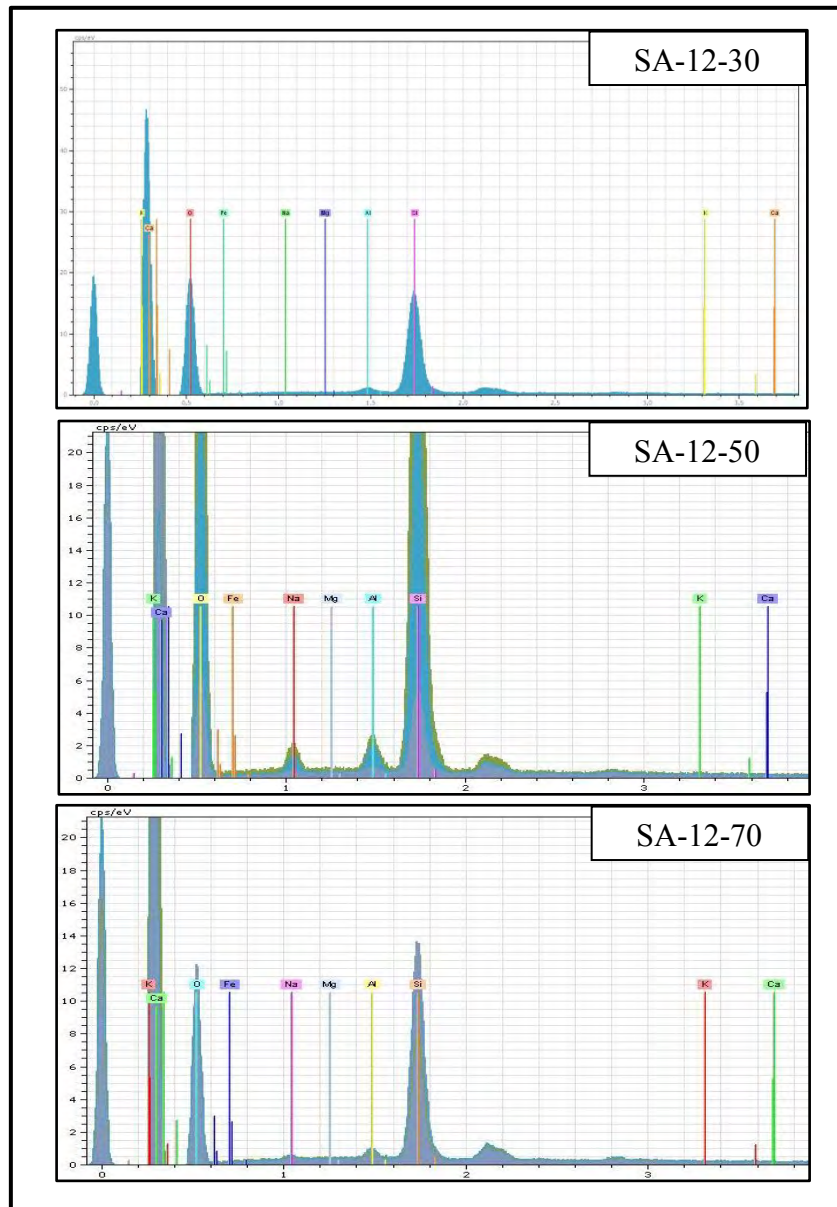
Karakterisasi SEM digunakan untuk mengetahui morfologi permukaan dari sampel padatan. Morfologi dan ukuran partikel dari sampel diamati dengan Scanning Electron Microscopy (SEM), sedangkan untuk mengetahui kandungan unsur-unsur yang terdapat pada sampel digunakan Energy Dispersive X-ray (EDX) (West, 2014). Sampel ZSM-5 yang dikarakterisasi menggunakan SEM adalah sampel SA-12-30, SA-12-50 dan SA-12-70 yang mana masing-masing sampel memiliki perbedaan kristalinitas berdasarkan hasil XRD yaitu 57,77; 74,44 dan 81,72 %. Morfologi masing-masing sampel ditunjukkan pada Gambar 4.10. Secara umum, morfologi dari sampel ZSM-5 hampir sama, dimana morfologi kristalnya berbentuk balok. Disamping itu juga terlihat kristal yang membentuk agregat dengan saluran pori tertentu. Morfologi dari ketiga sampel tidak jauh berbeda meskipun masing-masing sampel memiliki perbedaan waktu aging pada saat sintesis, tetapi sampel SA-12-30 cenderung membentuk agregat (partikel yang bergerombol).



Gambar 4.10. Morfologi dari sampel SA-12-30, SA-12-50 dan SA-12-50

Hasil dari karakterisasi SEM juga didapatkan rata-rata ukuran partikel yang berbentuk balok dari ketiga sampel yaitu sekitar 1μ (1000 nm). Instrumen SEM yang dilengkapi dengan EDX dapat digunakan untuk mengetahui komposisi unsur-unsur yang terkandung dalam bahan yang diamati menggunakan SEM. EDX mengukur pancaran sinar X selama penembakan elektron pada SEM untuk menentukan komposisi kimia dalam skala mikro dan nano dimana setiap unsur

akan mempunyai puncak yang spesifik (West, 2014). Hasil spektrum EDX sampel SA-12-30, SA-12-50, SA-12-70 ditunjukkan pada Gambar 4.11. Hasil Karakterisasi SEM-EDX dari masing-masing sampel menunjukkan seperti yang diharapkan yaitu komposisi tertinggi terdiri dari Si, O, Al dan Na.

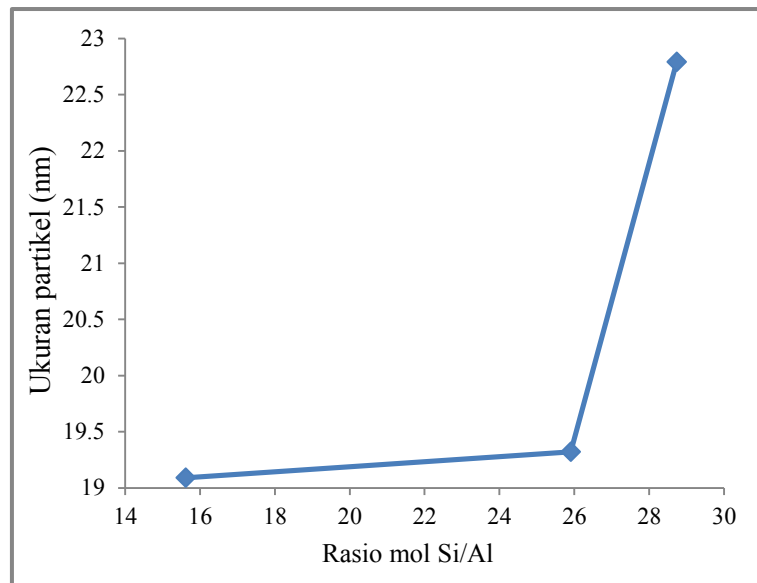


Gambar 4.11. Spektrum EDX sampel SA-12-30, SA-12-50 dan SA-12-70

Tabel 4.2 Komposisi unsur-unsur dalam sampel ZSM-5

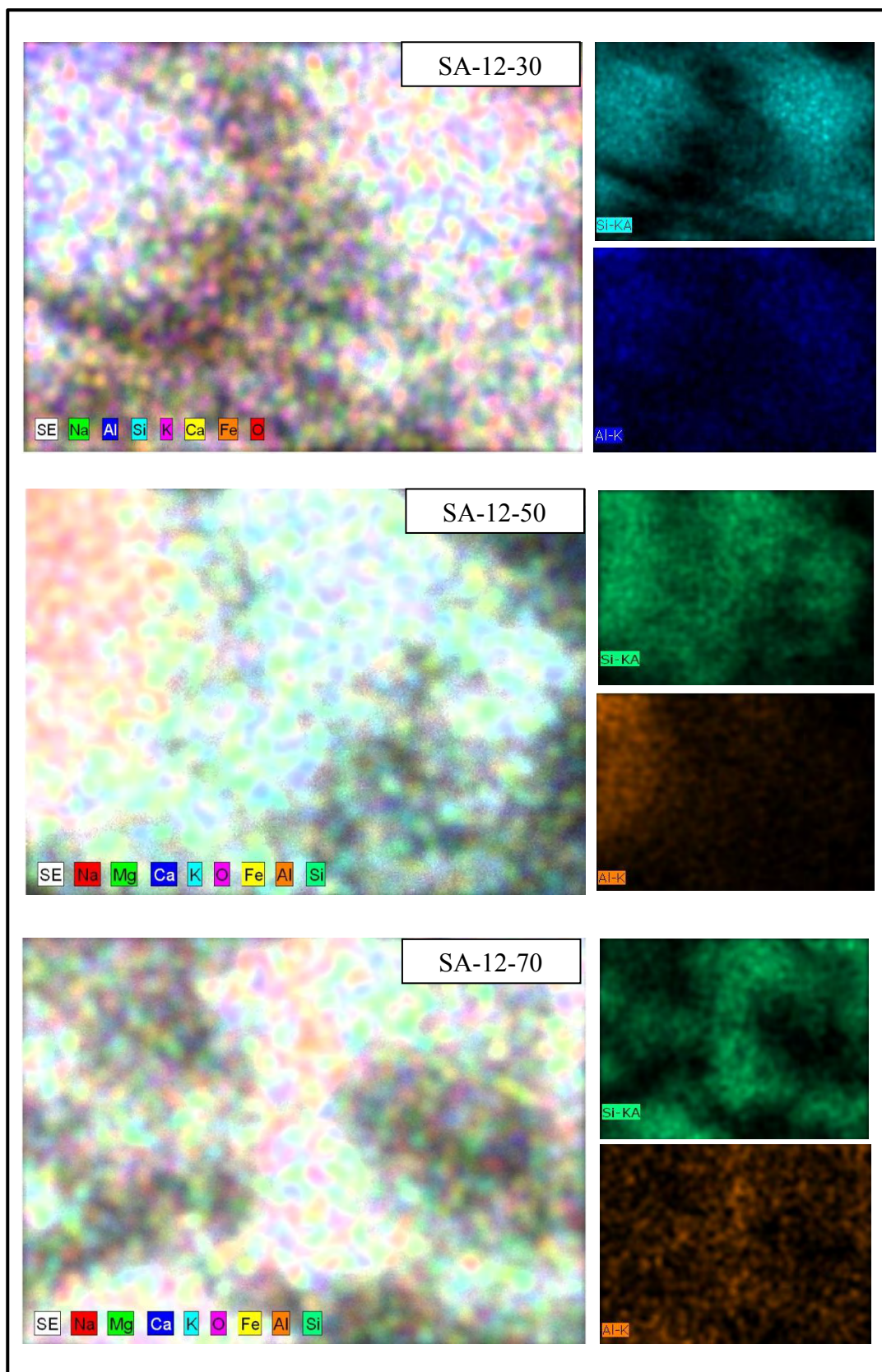
Sampel	Kadar unsur (% berat)		Rasio mol
	Si	Al	Si/Al
SA-12-30	7,41	0,91	15,62
SA-12-50	10,19	0,77	25,91
SA-12-70	7,03	0,47	28,74

Hasil Spektrum EDX juga menunjukkan bahwa sampel ZSM-5 terdiri atas unsur-unsur yang digunakan sebagai prekursoranya yaitu Si dan Al. Hal ini menunjukkan bahwa tidak ada unsur lain yang terbentuk selama proses sintesis, selain itu tidak didapatkan adanya unsur lain dengan kadar unsur yang relatif tinggi yang mengindikasikan bahwa tidak adanya pengotor dalam sampel hasil sintesis. Komposisi unsur-unsur yang terdapat pada sampel ditunjukkan pada Tabel 4.2. Kandungan unsur Al semakin menurun seiring bertambahnya suhu aging. Berdasarkan hasil perhitungan rasio mol Si/Al dari hasil SEM-EDX menunjukkan bahwa rasio Si/Al meningkat seiring dengan bertambahnya kristalinitas dari sampel SA-12-30, SA-12-50 dan SA-12-70. Rasio Si/Al tertinggi terdapat pada sampel SA-12-70 yang memiliki kristalinitas tertinggi dibandingkan dengan dua sampel yang lainnya, yaitu sebesar 28,74. Hubungan antara rasio mol Si/Al dan ukuran partikel menggunakan persamaan Scherrer ditunjukkan pada Gambar 4.12. Penurunan rasio Si/Al menyebabkan ukuran kristal menjadi lebih kecil (Xianliang dan Zhengbao, 2011). Hasil ini sesuai dengan perhitungan ukuran partikel dengan persamaan Scherrer yang menunjukkan bahwa sampel SA-12-30 memiliki ukuran partikel sebesar 19,09 nm, lebih kecil dibandingkan dengan sampel SA-12-50 dan SA-12-70. Sementara itu, kenaikan rasio Si/Al terjadi karena pengaruh dari suhu aging. Suhu aging yang semakin tinggi mengakibatkan aluminium yang terdapat pada kaolin lebih sulit larut sehingga % berat aluminium yang diperoleh dari hasil SEM-EDX menjadi berkurang.



Gambar 4.12. Hubungan rasio mol Si/Al dengan ukuran partikel menggunakan persamaan Scherrer

Komposisi unsur-unsur penyusun sampel ZSM-5 juga bisa dilihat dari hasil *mapping* instrumen SEM. Gambar 4.13 merupakan *mapping* dari sampel SA-12-30, SA-12-50 dan SA-12-70. Gambar tersebut memperlihatkan persebaran masing-masing unsur penyusun sampel ZSM-5. Semua sampel menunjukkan adanya Si, Al dan O. Jumlah unsur Si dan Al yang paling sedikit terdapat pada sampel SA-12-70.



Gambar 4.13. *Mapping* unsur dari sampel SA-12-30, SA-12-50 dan SA-12-70

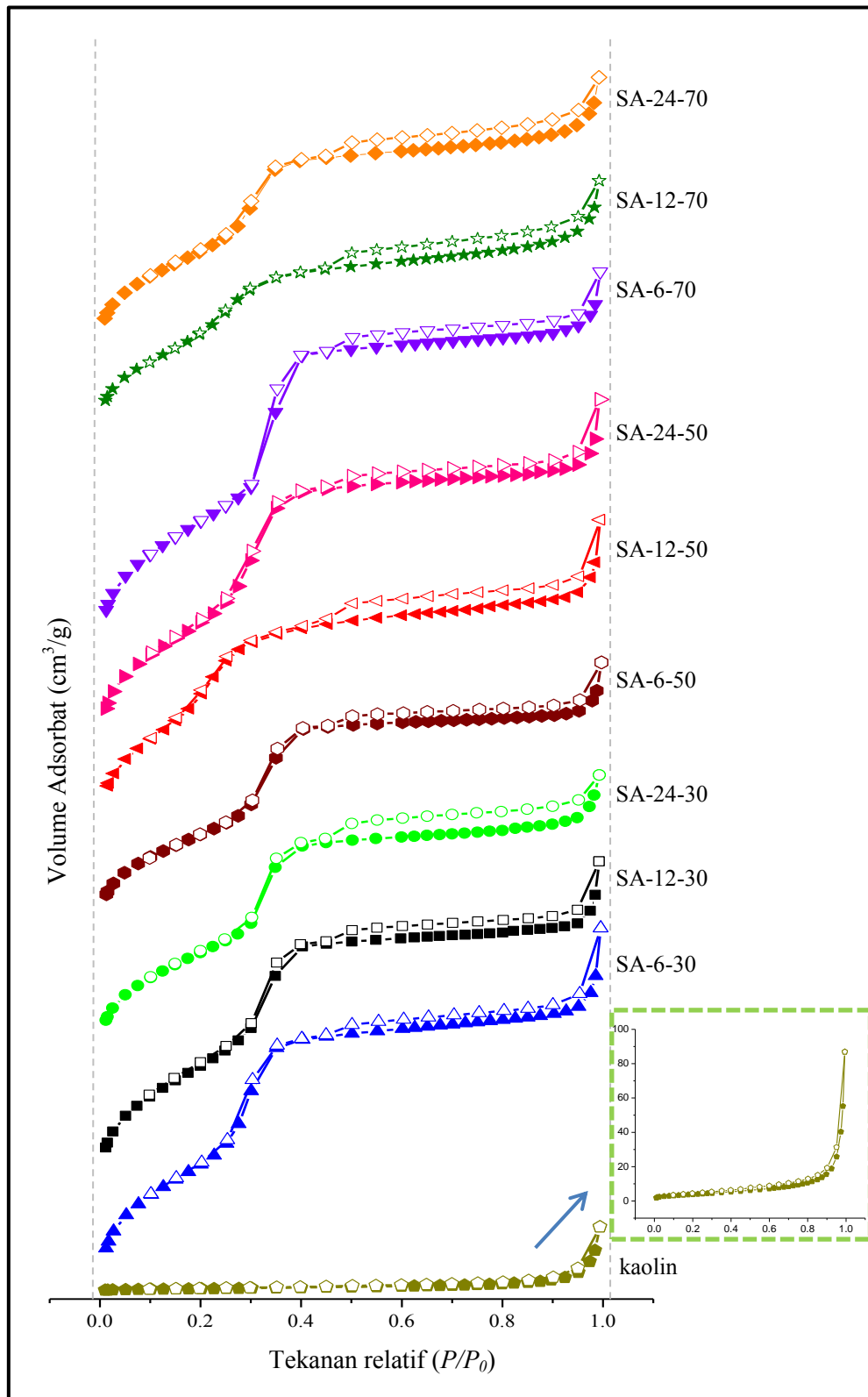
4.2.4 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Adsorpsi-Desorpsi nitrogen digunakan untuk menentukan luas permukaan dan distribusi ukuran pori dari suatu sampel. Luas permukaan spesifik diamati dengan metode BET (S_{BET}), sedangkan distribusi ukuran pori ditentukan dengan metode BJH dan SF (Storck dkk., 1998). Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen dari kaolin dan sampel ZSM-5 ditunjukkan pada Gambar 4.14. Gambar 4.14 menunjukkan bahwa kaolin alam hampir tidak ada adsorpsi molekul nitrogen pada tekanan relatif P/P_0 sekitar 0,01-0,3. Hal ini menunjukkan bahwa kaolin memiliki isoterm tipe II yang merupakan karakteristik untuk material nonpori (Du dan Yang, 2012). Hal ini juga didukung puncak yang kurang jelas dalam distribusi ukuran pori yang ditunjukkan pada Gambar 4.15. Material non pori memiliki permukaan yang hampir datar. Pada tekanan relatif, $P/P_0 \sim 0$, volume molekul nitrogen yang teradsorpsi sangat sedikit, terlihat dari ordinatnya yang sangat rendah. Dengan memberikan tekanan yang sangat rendah ($P/P_0 < 0,1$), gas mulai menjenuhi *monolayer* (daerah monolayer). Isoterm kaolin pada Gambar 4.14 terlihat bahwa kurva hanya naik sedikit, menunjukkan bahwa jumlah gas yang teradsorpsi sangat kecil. Kenaikan tekanan sampai P/P_0 hampir 1 ternyata tidak banyak membuat gas teradsorpsi pada kaolin yang ditunjukkan dari kenaikan volume gas yang masih rendah. Pada daerah ini belum terjadi adsorpsi *multilayer*. Kemudian pada P/P_0 sekitar 1, kurva naik secara tajam, yang mengindikasikan terjadinya adsorpsi *multilayer*. Tetapi, jumlah gas yang teradsorpsi tetap tidak begitu banyak. Hal ini mengindikasikan bahwa kaolin merupakan material nonpori dengan luas permukaan yang sangat rendah, dimana luas permukaan kaolin diperoleh sebesar $14,51 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tabel 4.3).

Pada Gambar 4.13 tersebut, dapat dilihat bahwa isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen dari sampel ZSM-5 menunjukkan pola yang serupa dimana terjadi adsorpsi molekul nitrogen dalam jumlah yang rendah pada tekanan relatif P/P_0 nol hingga tekanan relatif P/P_0 sekitar 0,3. Pada P/P_0 sampai 0,3 permukaan padatan akan tertutupi oleh molekul nitrogen sehingga membentuk lapisan tunggal *monolayer* (Chorkendorff dkk, 2003). Pada tekanan relatif P/P_0 sekitar 0,3-0,45 terdapat penambahan volume molekul nitrogen yang teradsorpsi cukup banyak ($P/P_0 > 0,3$) yang menunjukkan terjadinya pengisian mesopori. Adanya pori pada

permukaan padatan akan memberikan efek pembatasan jumlah lapisan pada adsorbat dan terjadi fenomena kondensasi kapiler. Kondensasi kapiler ini menyebabkan terjadinya histerisis (Adamson, 1990). Selanjutnya pada Gambar 4.14, *Loop* histerisis teramati saat desorpsi pada tekanan relatif P/P_0 0,45-1 pada semua sampel ZSM-5. Histerisis terjadi karena pada tekanan relatif P/P_0 yang sama, jumlah molekul nitrogen yang terdesorpsi menunjukkan perbedaan dibandingkan dengan jumlah molekul nitrogen yang teradsorpsi. Oleh karena itu, fenomena pola histerisis yang terjadi bukan merupakan akibat dari adanya pori berukuran meso pada padatan, tetapi karena terdapat ruang antar partikel yang terbentuk oleh partikel dengan ukuran nanometer (Jin dkk., 2008).

Berdasarkan pola adsorpsi dan desorpsi dapat disimpulkan secara umum bahwa sampel ZSM-5 menunjukkan profil isoterm tipe IV yang merupakan karakteristik padatan berpori meso dengan ukuran 2-50 nm. Mesoporositas ZSM-5 pada Gambar 4.14 menunjukkan loop histerisis tipe-H4, yang sering dikaitkan dengan bahan berpori dengan celah yang sempit (Rownaghi dkk., 2012). Pori berukuran meso dihasilkan dari pembentukan struktur kerangka oleh penataan ulang dan kondensasi tetrahedral silika (Du dan Yang, 2012). Gambar 4.14 juga menunjukkan bahwa sampel SA-6-70 pada tekanan relatif P/P_0 sekitar 0,3 menunjukkan adanya adsorpsi molekul nitrogen yang cukup tinggi dibandingkan dengan sampel yang lainnya. Hal ini menunjukkan bahwa sampel SA-6-70 memiliki luas pori yang berukuran meso paling banyak. Untuk membuktikan hal tersebut, maka akan dikonfirmasi menggunakan data distribusi ukuran pori dengan metode BJH.



Gambar 4.14. Grafik isoterm adsorpsi-desorpsi N_2 dari sampel ZSM-5 mesopori dan kaolin

Tabel 4.3. Hasil Analisis Permukaan dan pori dari kaolin dan sampel ZSM-5

Nama sampel	S_{BET}^a (m ² /g)	S_{meso}^d (m ² /g)	S_{mikro} (m ² /g)	V_{meso}^b (cm ³ g ⁻¹)	V_{mikro}^b (cm ³ g ⁻¹)	$V_{total\ pori}^c$ (cm ³ g ⁻¹)	D_{meso}^d (nm)	D_{mikro}^e (nm)
Kaolin	14,51	16,182	-	0,13	0,01	0,14	3,06; 3,84	0,45; 0,90
SA-6-30	836,15	108,13	728,02	0,25	0,46	0,71	3,06; 3,82	0,45; 0,97
SA-12-30	755,34	161,14	594,20	0,24	0,42	0,66	3,06; 3,84	0,45; 0,98
SA-24-30	686,28	168,18	518,10	0,22	0,37	0,59	3,06; 3,83	0,45; 0,99
SA-6-50	568,64	152,97	415,67	0,21	0,31	0,52	3,07; 3,83	0,45; 0,99
SA-12-50	612,39	132,50	539,89	0,22	0,31	0,53	3,83	0,45; 1,00
SA-24-50	813,03	125,03	688,00	0,22	0,46	0,68	3,06; 3,83	0,45; 0,97
SA-6-70	816,96	255,78	561,18	0,31	0,46	0,77	3,06; 3,84	0,45; 0,98
SA-12-70	709,45	120,86	588,59	0,22	0,32	0,54	3,06; 3,83	0,45; 0,98
SA-24-70	696,64	88,48	608,16	0,18	0,40	0,58	3,84	0,45; 0,96

^a perhitungan S_{BET} berdasarkan luas permukaan BET

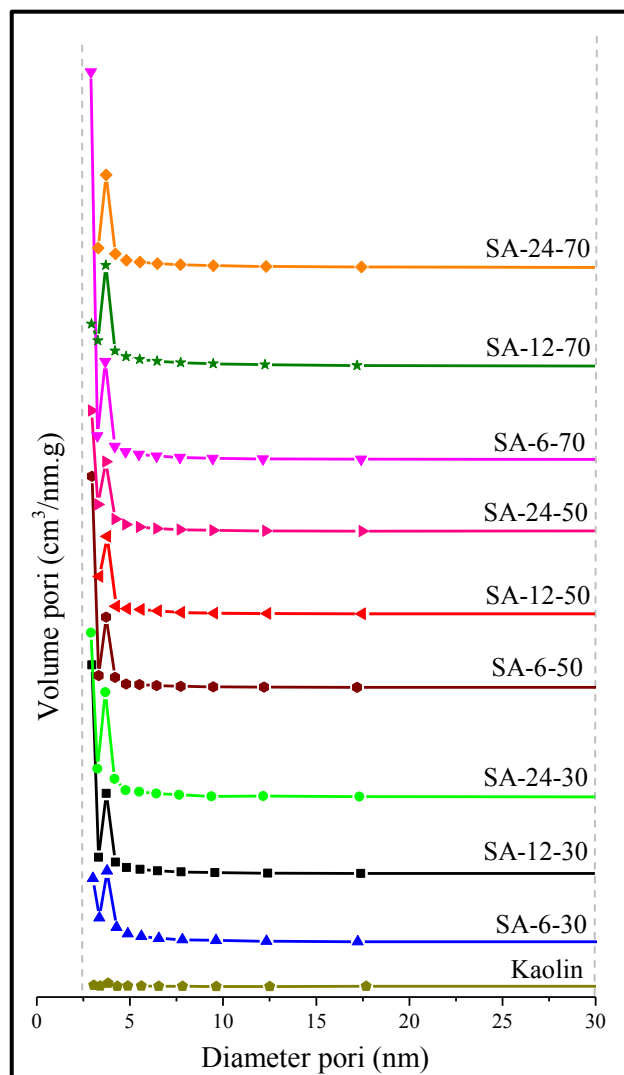
^b perhitungan S_{mikro} , V_{meso} dan V_{mikro} berdasarkan metode t-plot

^c Volume adsorbat pada P/P_0 0,99

^d perhitungan S_{meso} , diameter mesopori berdasarkan metode BJH

^e perhitungan diameter mikropori berdasarkan metode SF

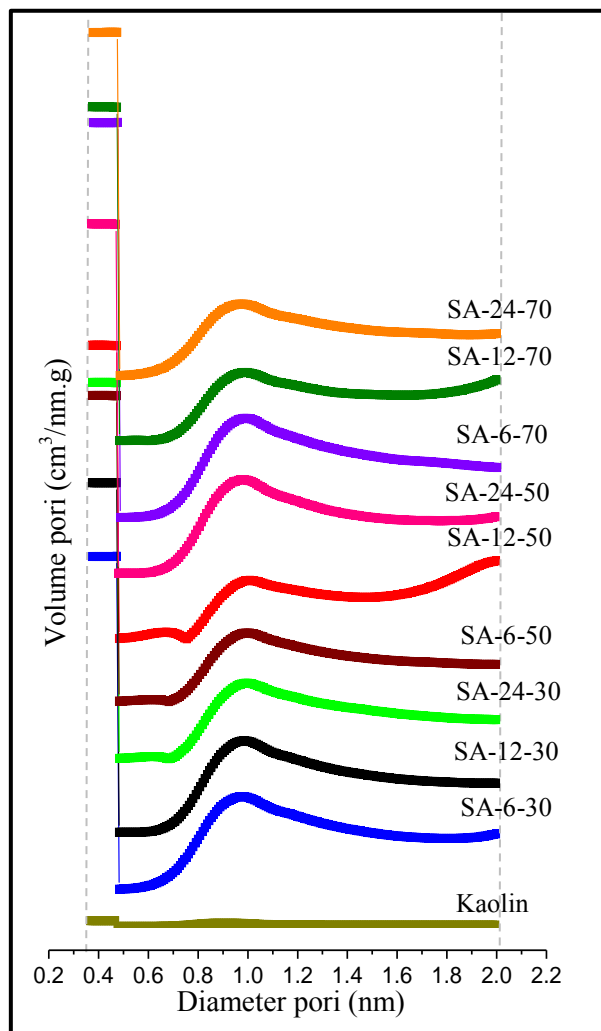
Data distribusi ukuran pori dari sampel dengan metode BJH (Barret, Joiner, Halenda) ditunjukkan pada Gambar 4.15. Metode BJH digunakan untuk mengetahui distribusi pori berukuran meso. Pada Gambar tersebut menunjukkan bahwa tidak terlihat puncak distribusi pori dari kaolin. Ini menunjukkan bahwa sampel kaolin tidak mempunyai pori berukuran meso. Gambar tersebut juga menunjukkan distribusi ukuran pori dari sampel ZSM-5 mempunyai pola yang hampir sama. Semua sampel menunjukkan pori berukuran meso dengan teramatnya grafik distribusi ukuran pori pada diameter pori sekitar 2-5 nm tepatnya pada 3,06 dan 3,8 nm. Hal ini mengindikasikan bahwa ukuran pori semua sampel pada daerah mesopori.



Gambar 4.15. Distribusi ukuran pori dari kaolin dan sampel ZSM-5 mesopori dengan metode BJH

Intensitas ukuran pori paling tinggi yang teramati pada diameter pori 3,8 nm yang merupakan indikasi keberadaan pori meso terdapat pada sampel SA-24-30 dan SA-6-70. Hal ini juga didukung dari hasil luas mesopori yang cukup tinggi dari sampel SA-24-30 dan SA-6-70 yang ditunjukkan pada Tabel 4.3, masing-masing diperoleh luas mesopori sebesar 168,14 dan 255,78 m²/g. Luas mesopori paling sempit terdapat pada sampel dengan waktu aging 24 jam pada suhu 70 °C. Hal ini menunjukkan bahwa semakin lama waktu aging dan semakin tinggi suhu aging menyebabkan keberadaan fase amorf menjadi berkurang. Ini menunjukkan bahwa kristalisasi ZSM-5 terjadi pada inti dari partikel mesofasa, sehingga silika

amorf yang bertindak sebagai intermediet bertransformasi ke dalam dinding mesopori menjadi ZSM-5 (Goncalves dkk., 2006).

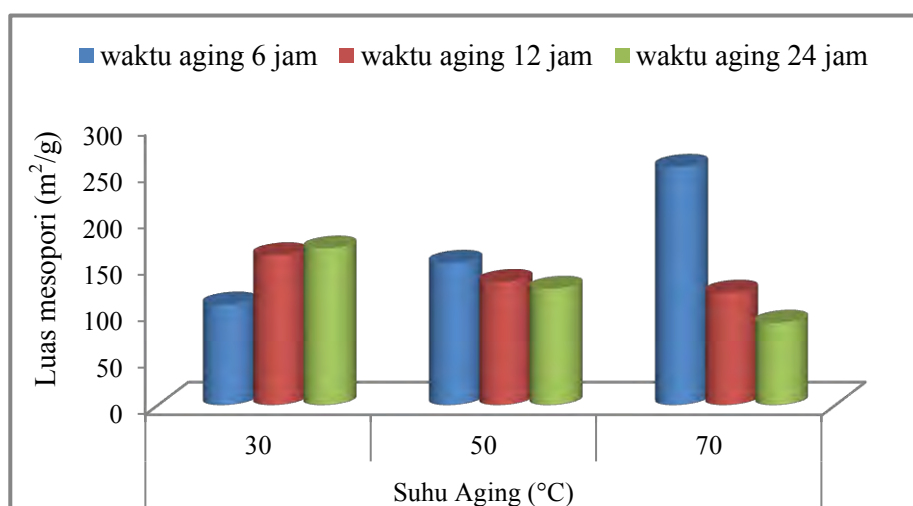


Gambar 4.16. Distribusi ukuran pori dari kaolin dan sampel ZSM-5 mesopori dengan metode SF

Distribusi ukuran pori yang berasal dari adsorpsi isoterm dengan penerapan metode SF (Saito Foley) ditunjukkan pada Gambar 4.16. Metode SF merupakan metode yang sesuai untuk pori silindris pada material zeolit mikropori atau silika. Gambar 4.16 menunjukkan bahwa tidak terlihat puncak distribusi pori pada sampel kaolin. Hal ini mengindikasikan bahwa sampel kaolin merupakan padatan yang tidak memiliki pori berukuran mikro. Sementara itu, Gambar 4.16 tersebut juga menunjukkan distribusi ukuran pori yang menyebar dalam rentang

mikropori, yang mengindikasikan rata-rata ukuran pori sekitar 1 nm. Metode SF tidak memperhitungkan efek mesoporositas pada distribusi pori yang berukuran mikro (Rege dkk., 2000; Dombrowski dkk., 2001; Ustinov, 2002). Pada Gambar 4.16 juga terlihat bahwa semua sampel menunjukkan pola yang hampir serupa yaitu pada diameter pori sekitar 0,45 nm. Ini menunjukkan bahwa dari model SF diperoleh distribusi pori berukuran mikro sekitar 0,45 dan 1 nm. Distribusi ukuran pori dari metode BJH dan SF dapat disimpulkan bahwa semua sampel memiliki kombinasi pori dengan ukuran mikro dan meso, meskipun dengan jumlah yang berbeda.

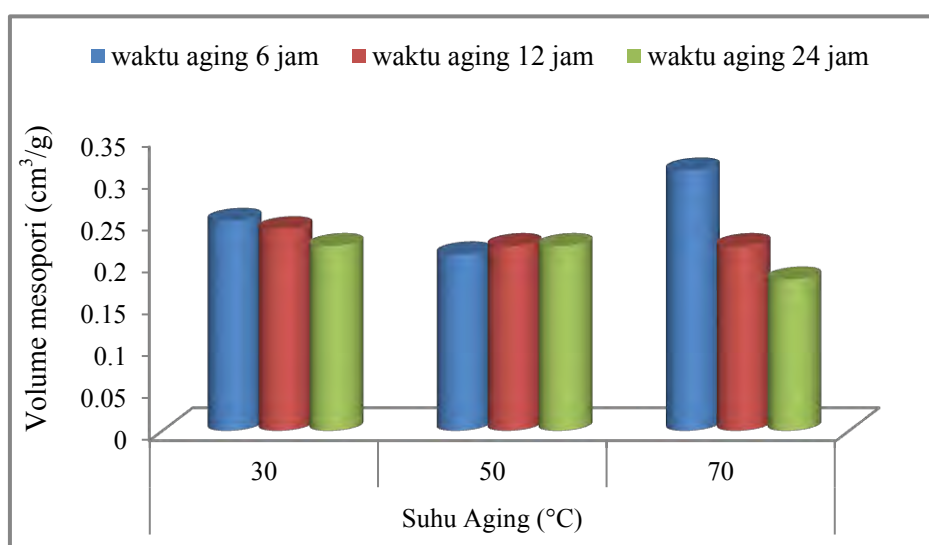
Hubungan antara suhu dan waktu aging terhadap luas mesopori ditunjukkan pada Gambar 4.17. Luas mesopori relatif berkurang ketika sampel diaging pada suhu 50 dan 70 °C dengan berkurangnya waktu aging, tetapi lain halnya ketika sampel diaging pada suhu 30 °C (suhu kamar) dimana luas mesopori meningkat seiring dengan meningkatnya waktu aging. Hal ini mengindikasikan bahwa suhu dan waktu aging berperan dalam pembentukan pori berukuran meso.



Gambar 4.17. Hubungan antara suhu dan waktu aging terhadap luas mesopori

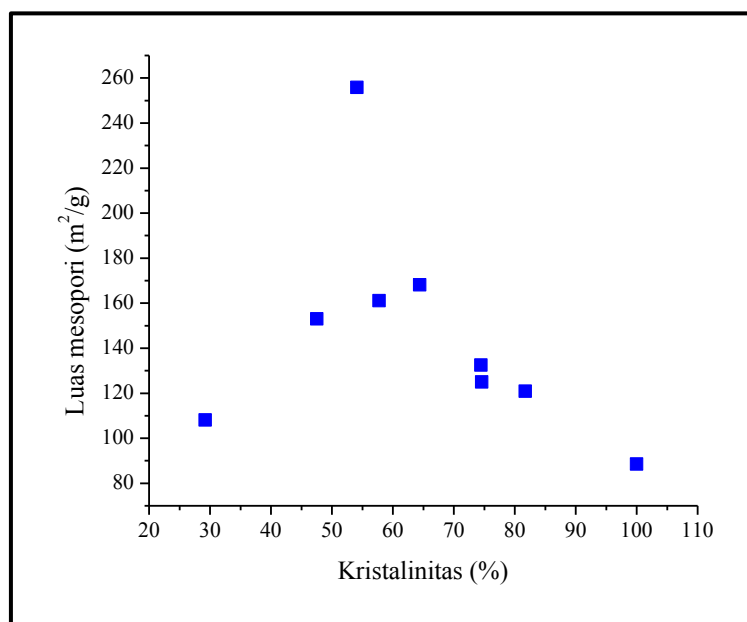
Hubungan antara suhu dan waktu aging terhadap volume mesopori ditunjukkan pada Gambar 4.18. Pada Gambar 4.18, secara umum terlihat bahwa kenaikan waktu aging menghasilkan volume mesopori yang semakin berkurang terutama pada suhu 30 dan 70 °C. Pada sampel dengan suhu aging 50 °C

menghasilkan volume mesopori yang semakin besar dari waktu aging 6 menjadi 12 jam, tetapi volume mesopori tidak berubah dari waktu aging 12 menjadi 24 jam. Hal ini dapat disimpulkan bahwa pada suhu aging yang sama maka volume mesopori relatif berkurang dengan bertambahnya waktu aging.



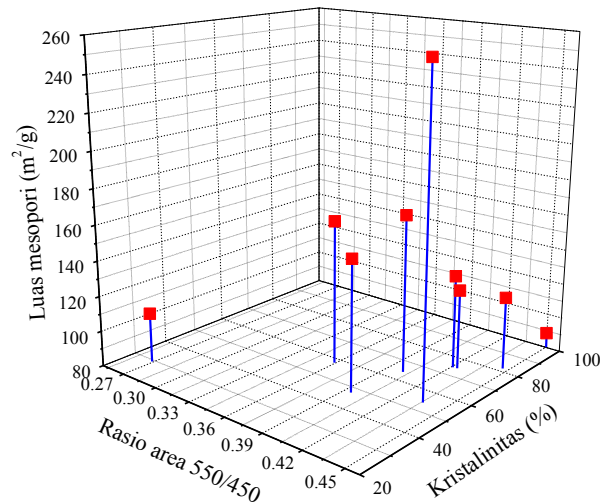
Gambar 4.18. Hubungan antara suhu dan waktu aging terhadap volume mesopori

Luas mesopori dapat dihubungkan dengan data kristalinitas relatif dari hasil karakterisasi XRD (Xue dkk., 2012). Hubungan antara kristalinitas dengan luas mesopori ditunjukkan pada Gambar 4.19. Gambar tersebut menunjukkan bahwa kristalinitas yang semakin tinggi yaitu 100 % mengakibatkan luas mesopori menjadi semakin berkurang. Luas mesopori paling rendah terdapat pada sampel SA-24-70 yaitu sebesar $88,48 \text{ m}^2/\text{g}$ dengan kristalinitas 100 %, sedangkan luas mesopori paling besar diperoleh sebesar $255,78 \text{ m}^2/\text{g}$ dengan kristalinitas 54,13 % yaitu pada sampel SA-6-70. Hal ini dapat disimpulkan bahwa sampel dengan kristalinitas yang tinggi akan cenderung mempunyai luas mesopori yang semakin berkurang.



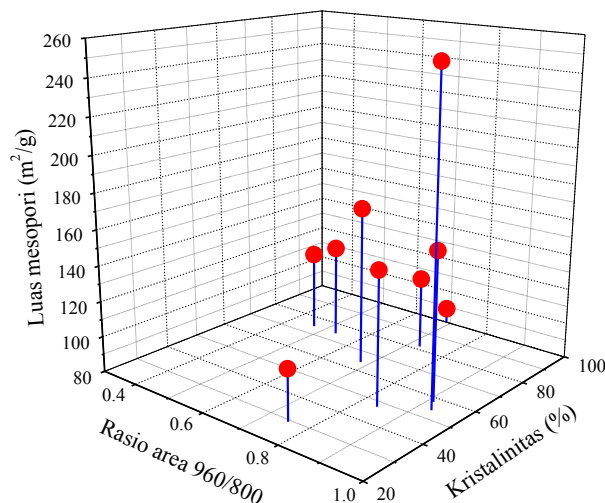
Gambar 4.19. Hubungan antara kristalinitas terhadap luas mesopori

Berdasarkan semua hasil karakterisasi menggunakan XRD, FTIR dan adsorpsi-desorpsi nitrogen, meunjukkan adanya keterkaitan antara satu dengan yang lainnya. Hasil karakterisasi menggunakan FTIR diperoleh puncak karakteristik ZSM-5 pada bilangan gelombang 550 cm^{-1} dan 450 cm^{-1} . Rasio area puncak pada bilangan gelombang tersebut dapat dikaitkan dengan hasil kristalinitas yang diperoleh dari hasil karakterisasi dengan XRD. Kristalinitas tersebut juga dapat dikaitkan dengan luas mesopori hasil karakterisasi dengan adsorpsi-desorpsi nitrogen. Keterkaitan tersebut ditunjukkan pada Gambar 4.20. Berdasarkan Gambar 4.20 dapat diambil kesimpulan bahwa sampel dengan rasio area paling tinggi menunjukkan kristalinitas yang semakin tinggi dengan rata-rata luas mesopori cenderung berkurang. Hasil ini sesuai dengan penelitian Goncalves dkk (2008) yang menunjukkan bahwa rasio area pada 550/450 yang semakin tinggi menghasilkan sampel ZSM-5 dengan kristalinitas yang tinggi, tetapi luas mesopori menjadi berkurang.

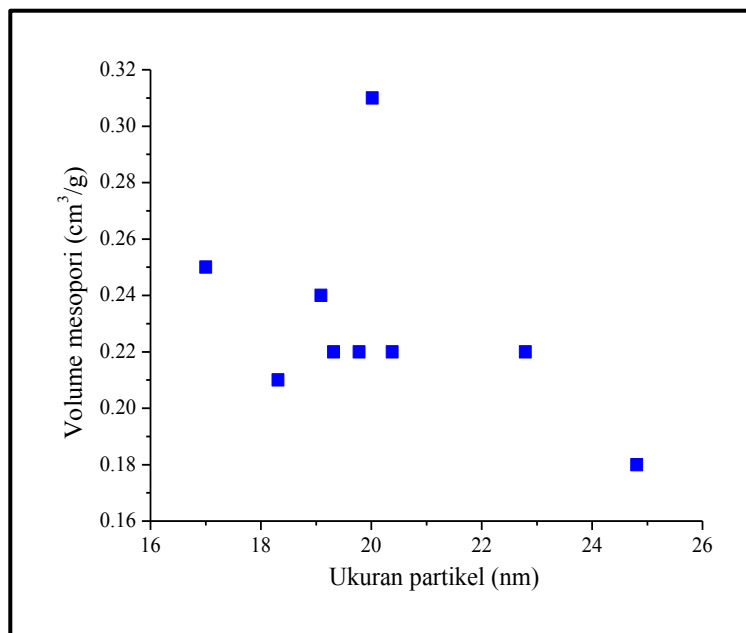


Gambar 4.20. Hubungan antara rasio area 550/450, kristalinitas dan luas mesopori

Hubungan antara rasio area 960/800, kristalinitas dan luas mesopori ditunjukkan pada Gambar 4.21. Secara umum, rasio area pada 960/800 yang tinggi mengindikasikan bertambahnya luas mesopori, tetapi kristalinitas cenderung berkurang. Sementara hubungan antara ukuran partikel dengan volume mesopori ditunjukkan pada Gambar 4.22. Volume mesopori relatif menurun dengan meningkatnya ukuran partikel. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Petushkov dkk (2011) yang menjelaskan bahwa ukuran partikel yang besar menghasilkan penurunan volume mesopori, sedangkan penurunan ukuran partikel menghasilkan kenaikan volume mesopori dan rata-rata diameter pori menjadi lebih kecil.



Gambar 4.21. Hubungan antara rasio area 550/450, kristalinitas dan luas mesopori



Gambar 4.22. Hubungan antara ukuran partikel terhadap volume mesopori

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

ZSM-5 mesopori telah berhasil disintesis dari kaolin Bangka Belitung dengan dua tahap kristalisasi menggunakan benih silikalit dan CTABr (*cetyltrimethylammonium bromide*). Hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu dan semakin lama waktu aging menyebabkan kristalinitas semakin meningkat. Sementara itu, berdasarkan karakterisasi SEM-EDX semua sampel ZSM-5 memiliki morfologi yang serupa yaitu balok dan agregat dengan ukuran partikel sekitar 1 μm . Hasil karakterisasi spektroskopi inframerah (FTIR) menunjukkan bahwa semakin lama waktu aging maka intensitas dari puncak karakteristik ZSM-5 pada bilangan gelombang 550 cm^{-1} semakin meningkat sehingga kristalinitas ZSM-5 juga meningkat.

Karakterisasi adsorpsi-desorpsi nitrogen menunjukkan terbentuknya kombinasi pori berukuran mikro dan meso. Secara umum semakin lama waktu aging menyebabkan luas dan volume mesopori menjadi berkurang. Luas mesopori paling tinggi diperoleh dari sampel yang diaging pada suhu 70°C selama 6 jam yaitu sebesar 255,78 m^2/g .

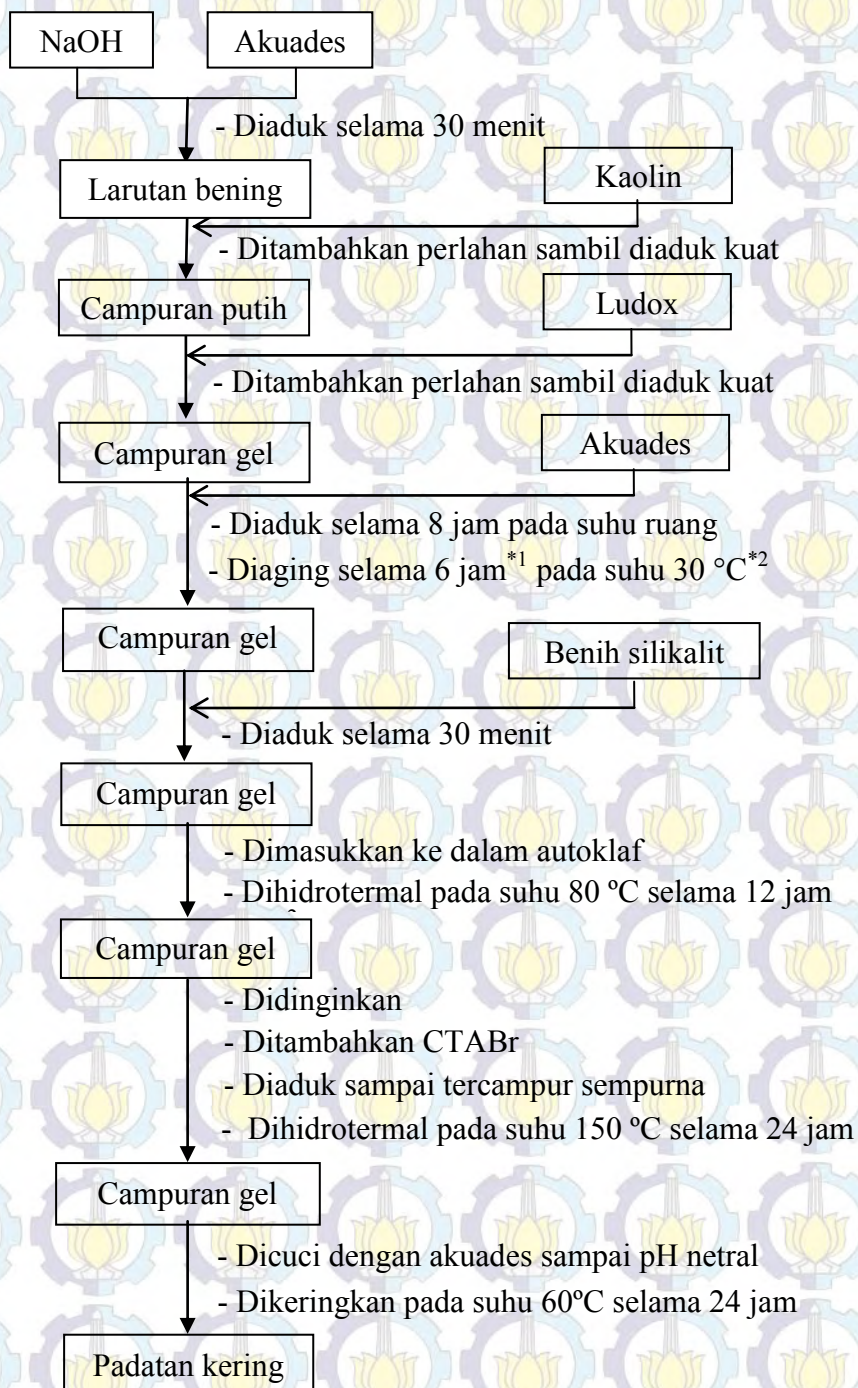
5.2 Saran

Pada penelitian selanjutnya perlu dilakukan aplikasi terhadap ZSM-5 mesopori sehingga dapat diketahui aktivitas katalitiknya.

“halaman ini sengaja dikosongkan”

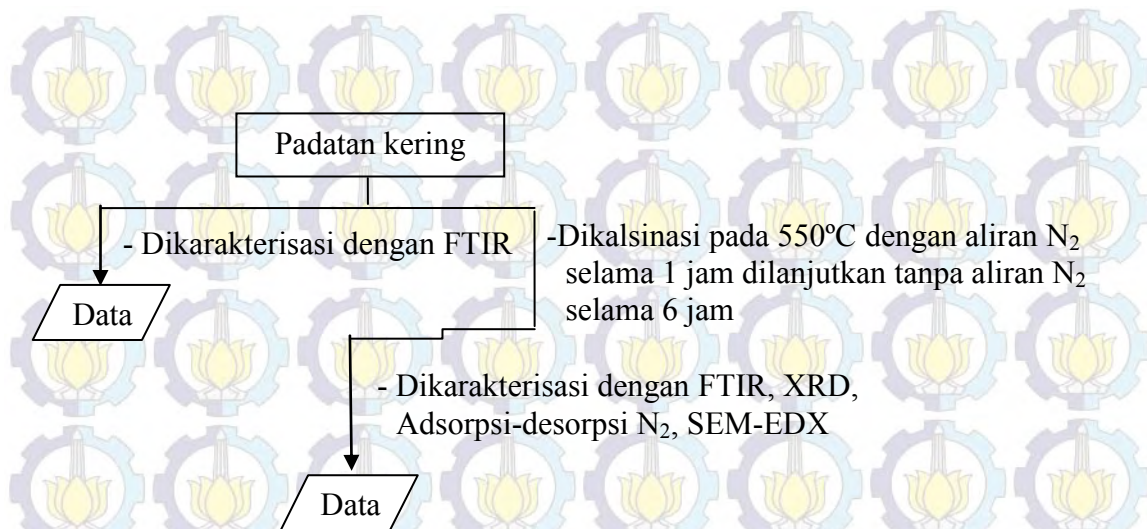
LAMPIRAN

1. Sintesis ZSM-5 Mesopori



*¹dilakukan variasi suhu aging: 30, 50 dan 70 °C

*²dilakukan variasi waktu aging : 6, 12 dan 24 jam



2. Perhitungan komposisi mol pada sintesis ZSM-5 mesopori

- Bahan-bahan dan komposisi bahan yang digunakan dalam sintesis ZSM-5 mesopori ini antara lain:

1. Kaolin, $(\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH}))$

Terdiri dari : $\text{Al}_2\text{O}_3 = 22 \%$

$\text{SiO}_2 = 47 \%$

2. Silika koloid, SiO_2 , (LUDOX), massa relatif (MR) = 60 gram/mol

Terdiri dari : $\text{SiO}_2 = 30 \%$

$\text{H}_2\text{O} = 70 \%$

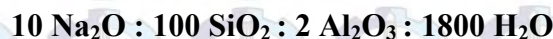
3. Akuades, H_2O , MR = 18 gram/mol

4. NaOH pelet, MR = 40 gram/mol

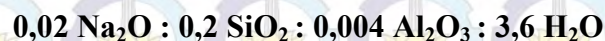
5. Benih silikalit

6. CTABr, MR = 364,45 gram/mol

- Perbandingan komposisi molar ZSM-5 hirarkis:



Penggunaan 1/500 resep dari perbandingan semula, sehingga komposisi molarnya menjadi :



- Perhitungan massa yang dibutuhkan pada masing masing bahan yakni:

- **0,004 mol Al_2O_3**

Massa Al_2O_3 yang dibutuhkan:

$$0,004 \text{ mol} \times 102 \text{ g/mol} = 0,408 \text{ g}$$

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ dalam Kaolin Bangka Belitung} = 22 \%$$

Maka massa Kaolin Bangka Belitung yang dibutuhkan :

$$\frac{0,408 \text{ g}}{22\%} = \frac{0,408 \text{ g}}{0,22} = 1,85 \text{ g}$$

- 0,2 mol SiO₂

Massa SiO₂ yang dibutuhkan:

$$0,2 \text{ mol} \times 60 \text{ g/mol} = 12 \text{ g}$$

$$\% \text{ SiO}_2 \text{ dalam Kaolin Bangka Belitung} = 47 \%$$

Maka massa SiO₂ dalam Kaolin Bangka Belitung:

$$\begin{aligned} 47 \% \times \text{massa kaolin} &= 47 \% \times 1,85 \text{ g} \\ &= 0,8695 \text{ g} \end{aligned}$$

Sehingga massa SiO₂ yang diperlukan dari LUDOX :

$$\text{Massa total SiO}_2 - \text{massa SiO}_2 \text{ Kaolin} =$$

$$12 - 0,8695 = 11,1305 \text{ g}$$

$$\% \text{ SiO}_2 \text{ dalam LUDOX} = 30 \%$$

Maka massa LUDOX yang diperlukan:

$$\frac{11,1305 \text{ g}}{30\%} = \frac{11,1305 \text{ g}}{0,30} = 37,1017 \text{ g}$$

- 3,6 mol H₂O

Massa H₂O yang dibutuhkan:

$$3,6 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol} = 64,8 \text{ g}$$

$$\% \text{ H}_2\text{O} \text{ dalam LUDOX} = 70 \%$$

Maka massa H₂O dalam LUDOX:

$$70 \% \times 37,1017 \text{ g} = 25,9711 \text{ g}$$

Jadi masa H₂O yang perlu ditambahkan:

$$64,8 \text{ g} - 25,9711 \text{ g} = 38,8289 \text{ g}$$

- 0,02 mol Na₂O

Dalam penelitian ini digunakan NaOH dengan korelasi jumlah mol ion Na⁺.

Maka massa NaOH yang diperlukan:

$$2 \times 0,02 \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol} = 1,6 \text{ g}$$

- **Seed silikalit sebanyak 1% massa padatan**

Padatan dalam campuran adalah gabungan NaOH, Kaolin dan SiO₂ dalam LUDOX.

$$\begin{aligned}\text{Maka massa padatan} &= \text{SiO}_2 \text{ LUDOX} + \text{NaOH} + \text{Kaolin} \\ &= 11,1305 \text{ g} + 1,6 \text{ g} + 1,85 \\ &= 14,5805 \text{ g}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Sehingga massa seed silikalit} &= 1\% \times 14,5805 \\ &= \mathbf{0,1458 \text{ g}}\end{aligned}$$

- **Massa CTABr**

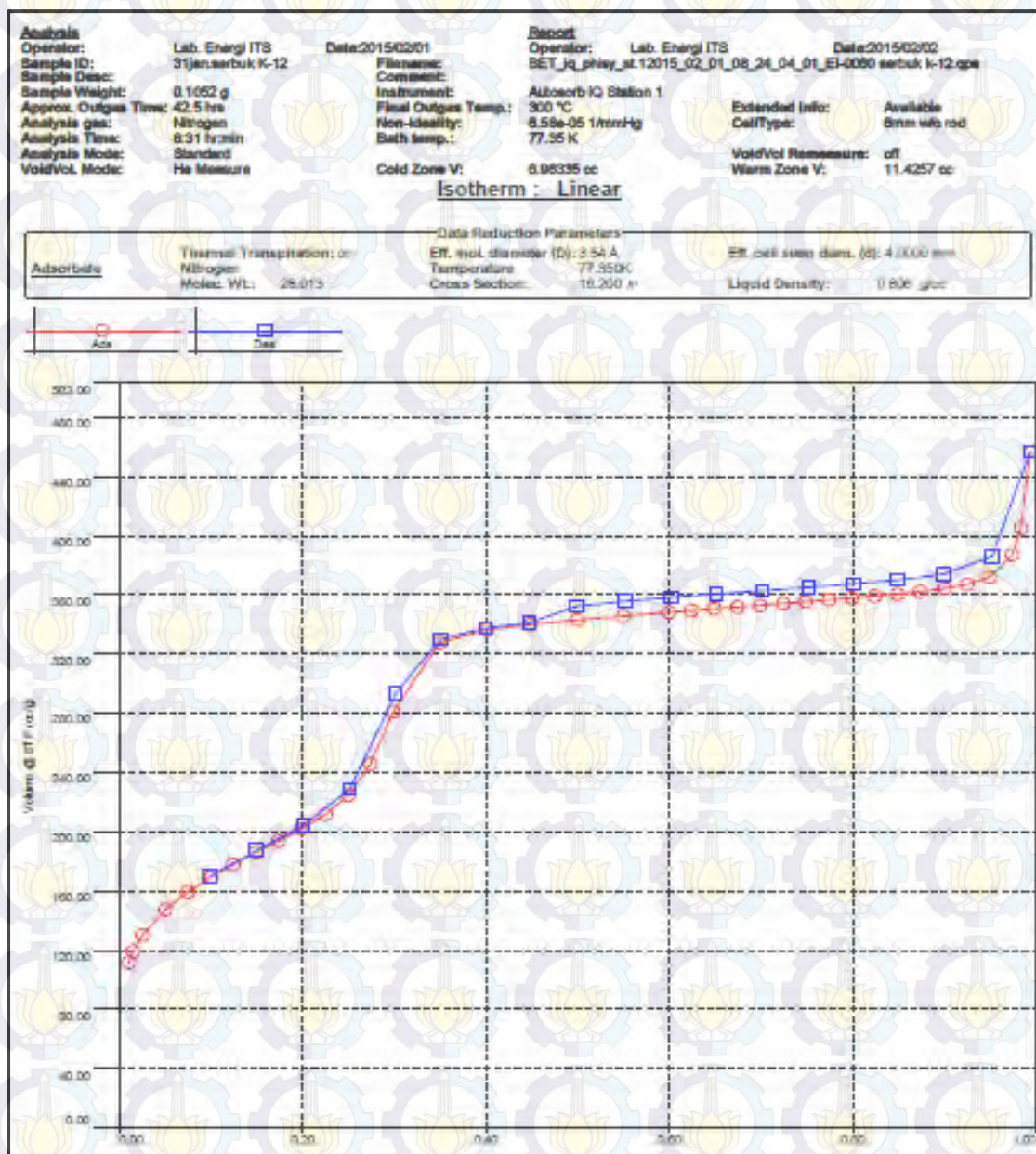
$$\begin{aligned}\text{Perbandingan mol CTABr dengan SiO}_2 \text{ adalah} \\ \text{—————} &= 3,85\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Dan mol SiO}_2 &= 0,125, \text{ sehingga mol CTABr} \\ \text{—————} &= 3,85\end{aligned}$$

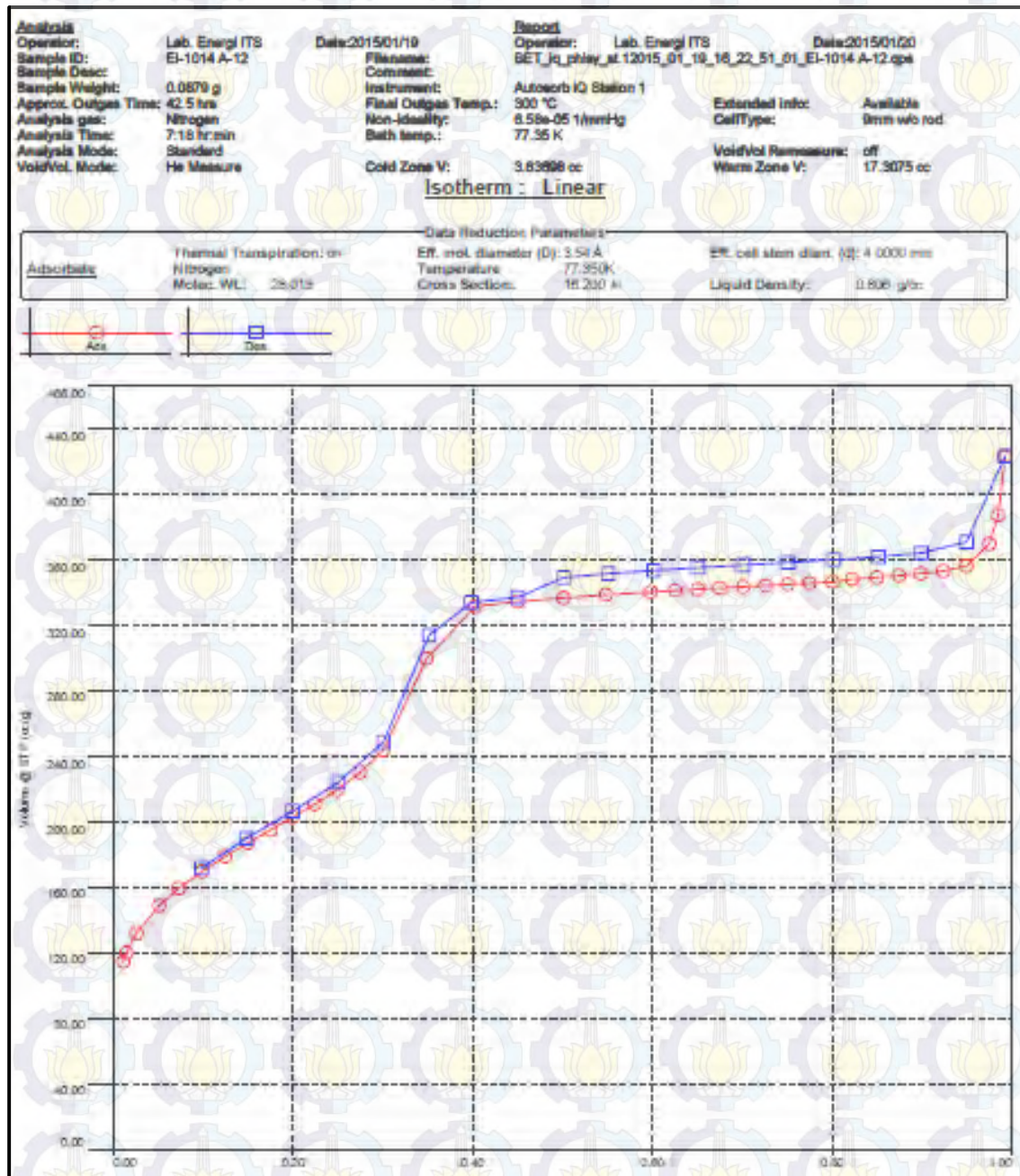
$$\text{CTABr} = \text{—————} = 0,0519 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}\text{Massa CTABr} &= 0,0519 \text{ mol} \times 364,45 \text{ g/mol} \\ &= \mathbf{18,915 \text{ g}}\end{aligned}$$

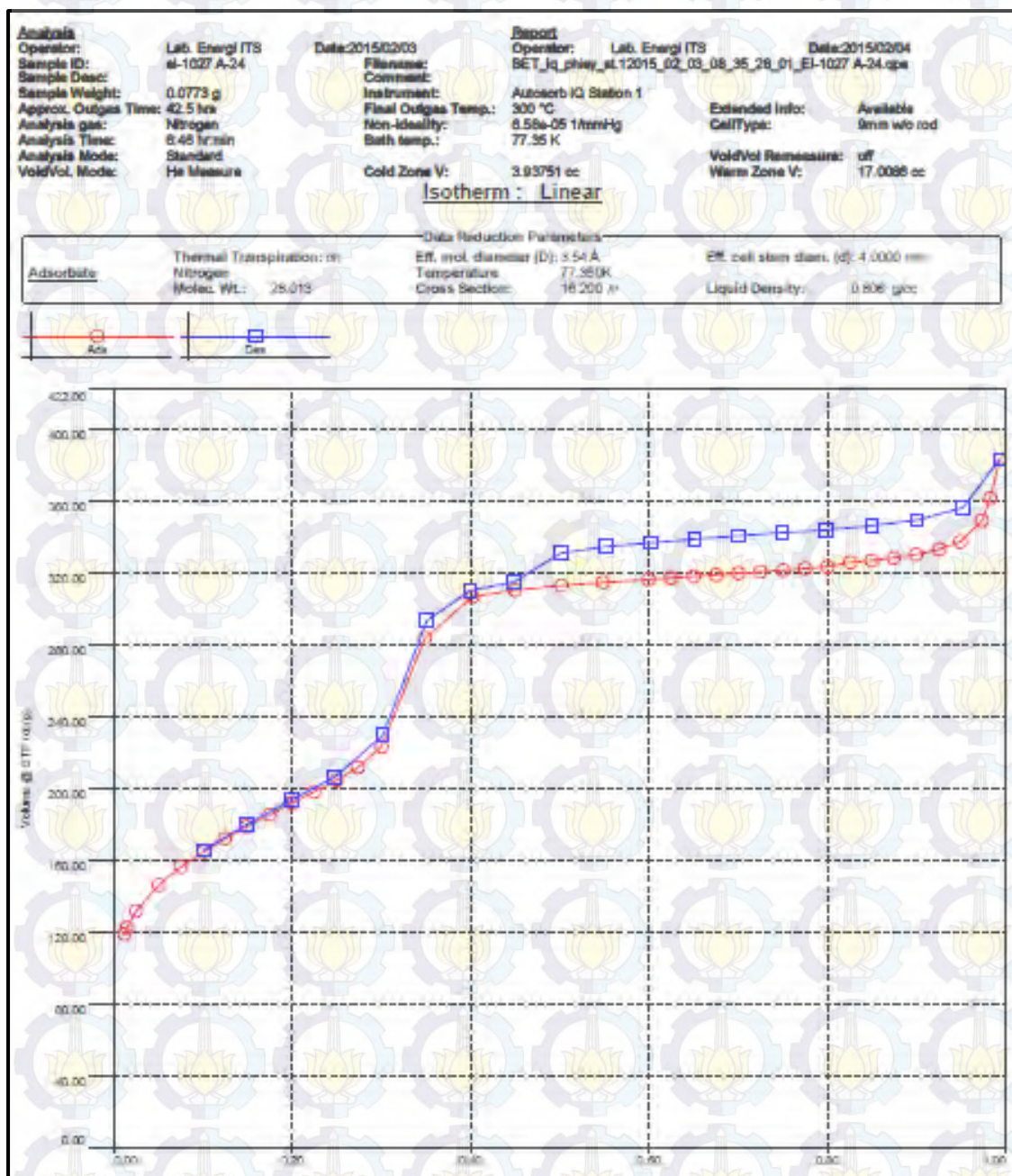
3. Grafik Isoterm linier BET dari sampel SA-6-30



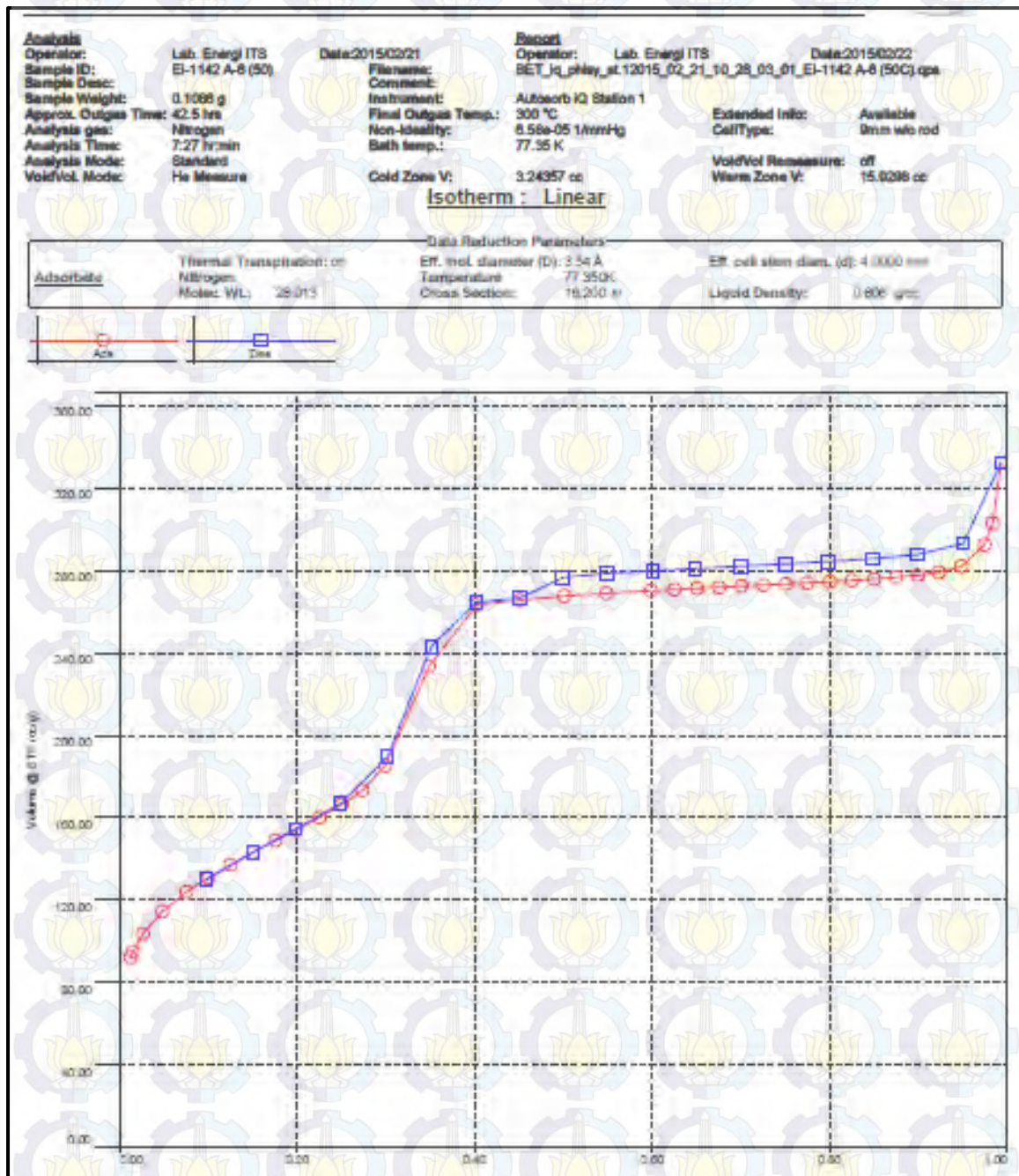
4. Grafik Isoterm linier BET dari sampel SA-12-30



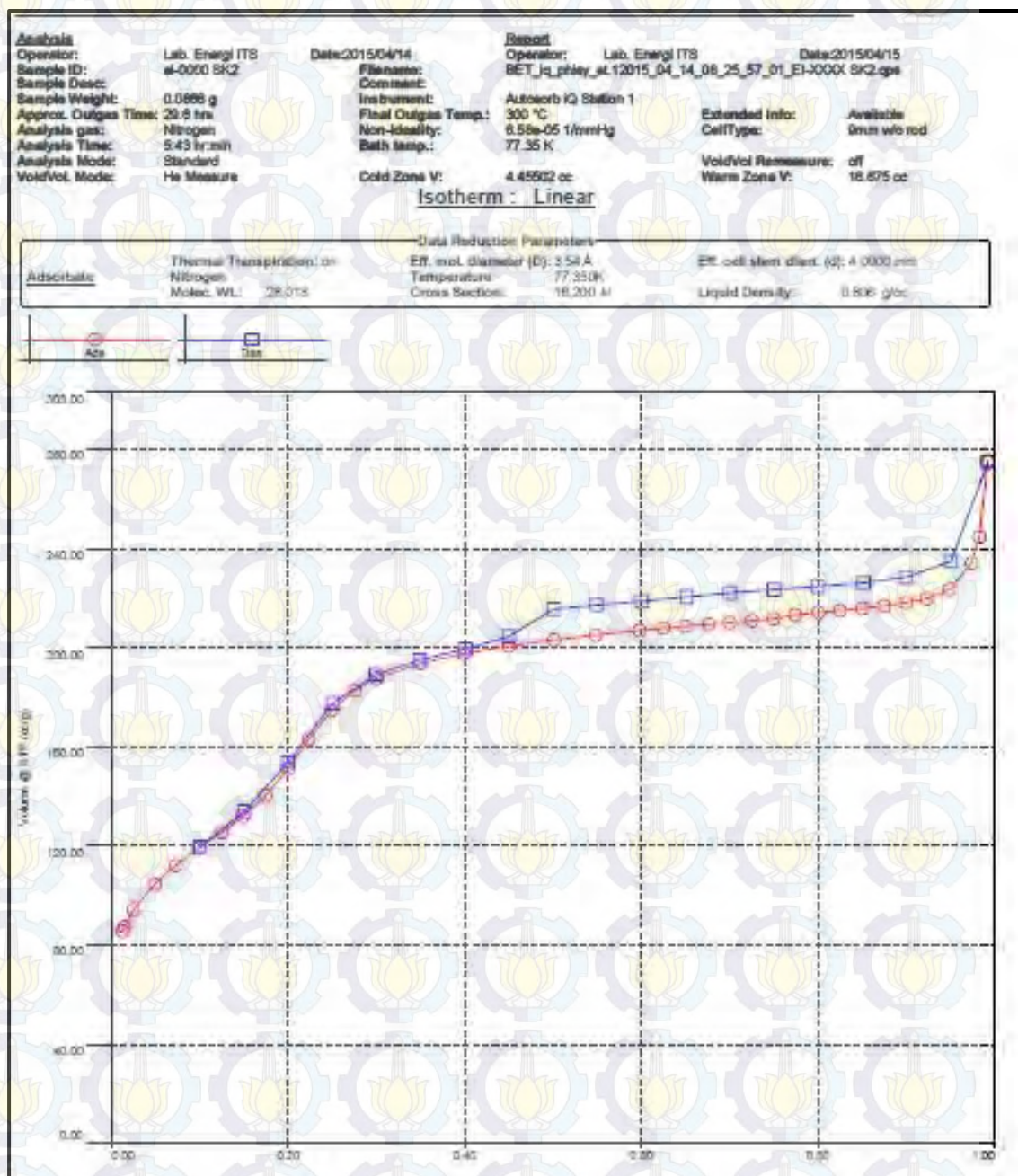
5. Grafik Isoterm linier BET dari sampel SA-24-30



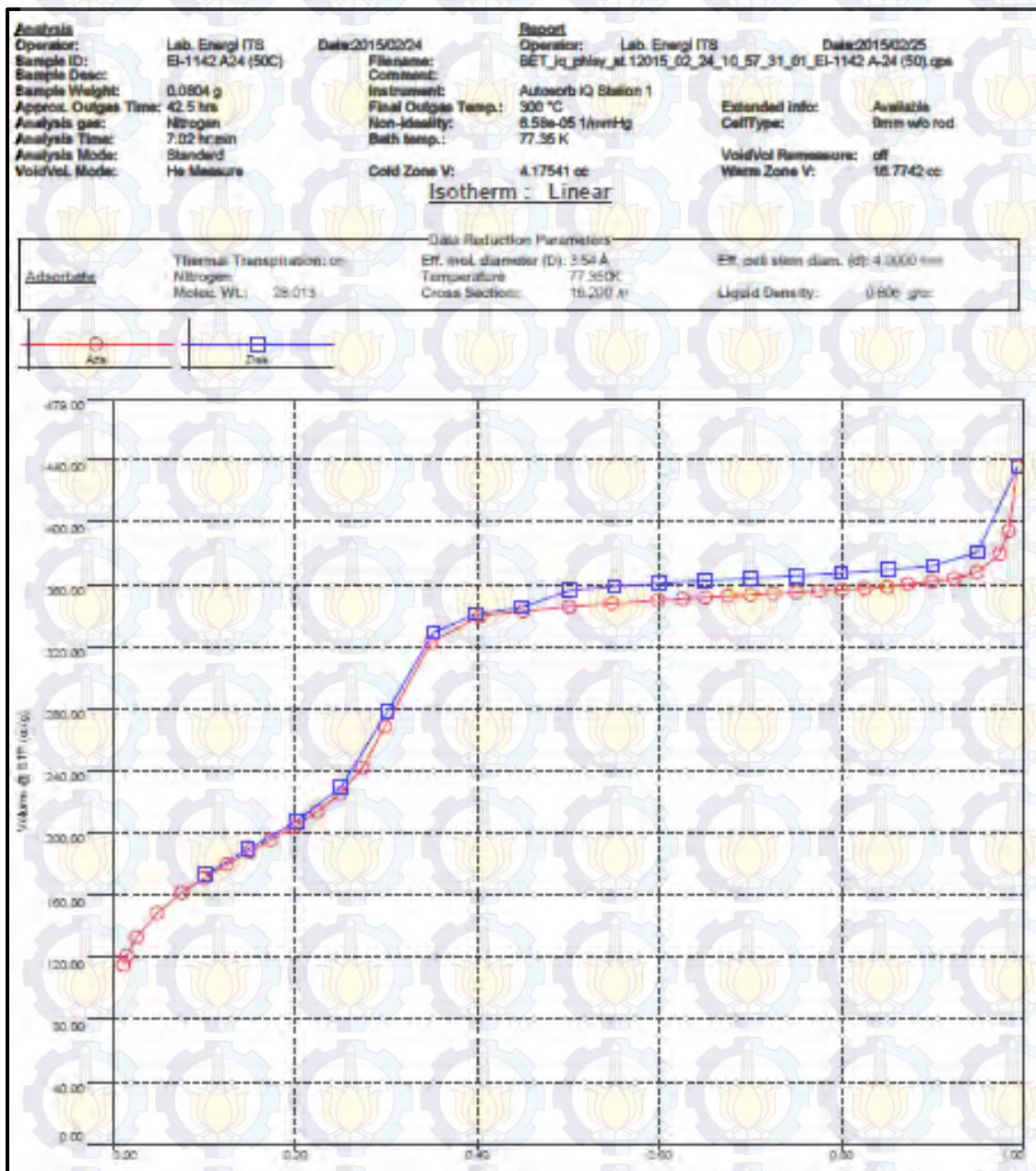
6. Grafik Isoterm linier BET dari sampel SA-6-50



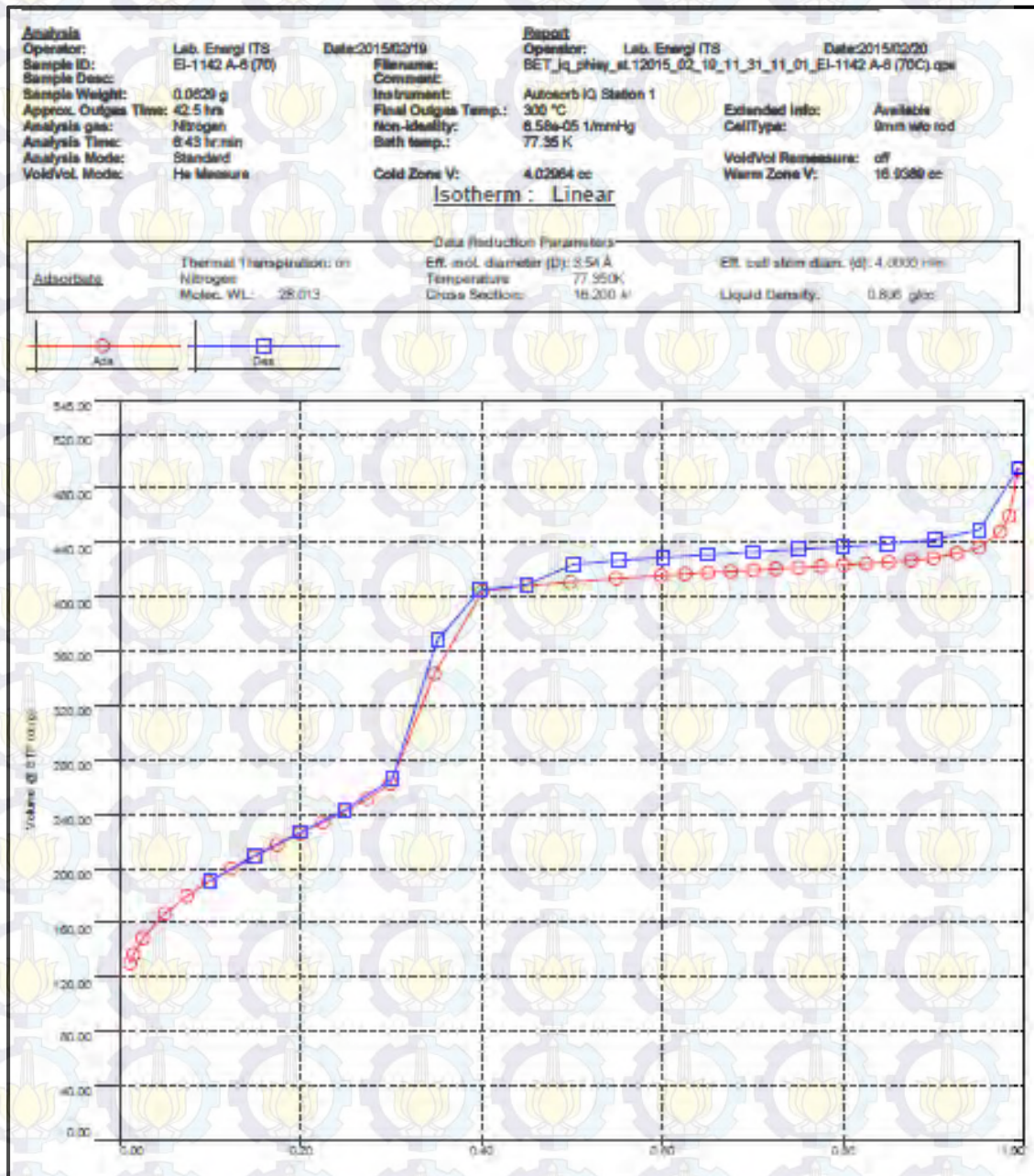
7. Grafik Isoterm linier BET dari sampel SA-12-50



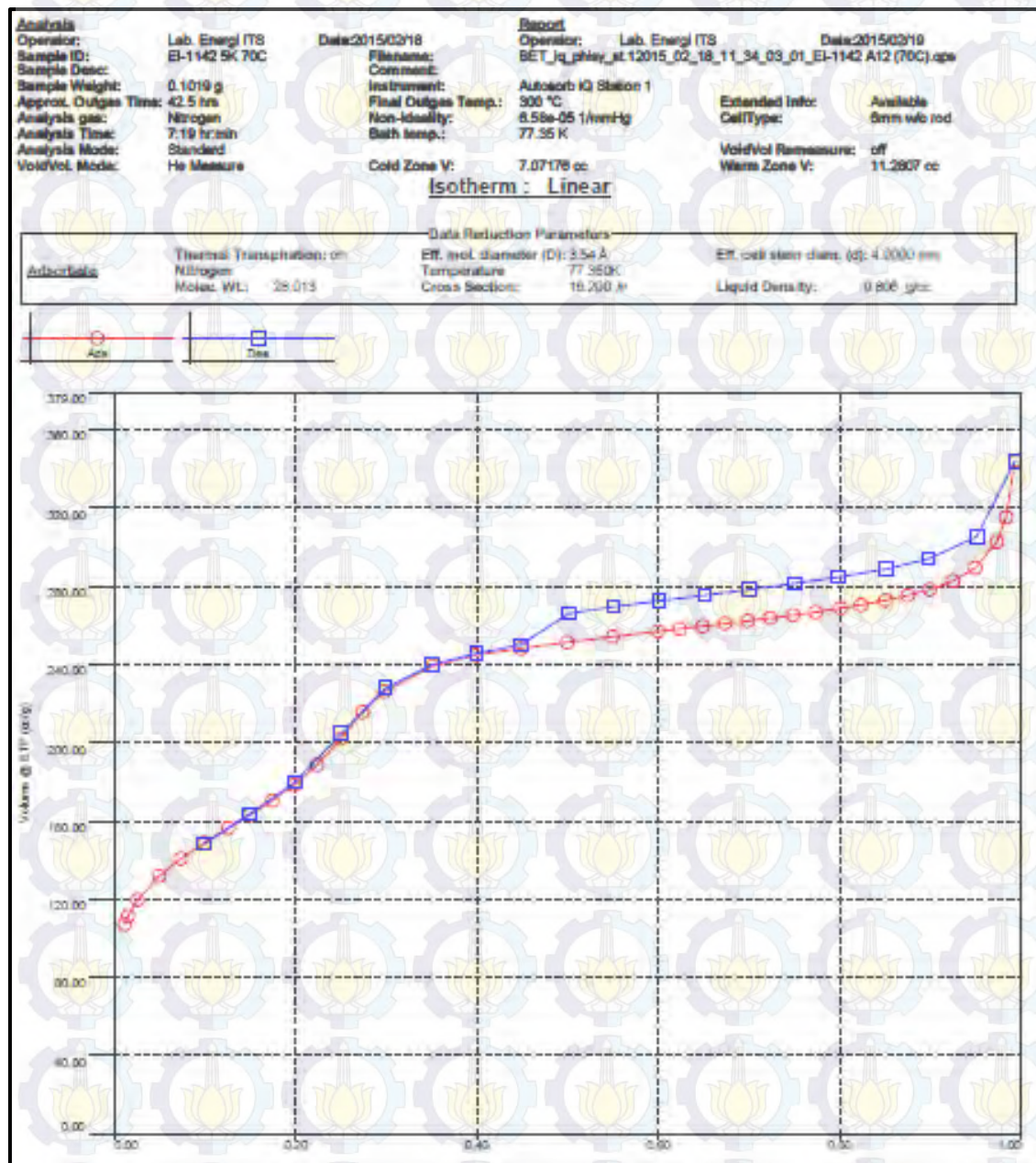
8. Grafik Isoterm linier BET dari sampel SA-24-50



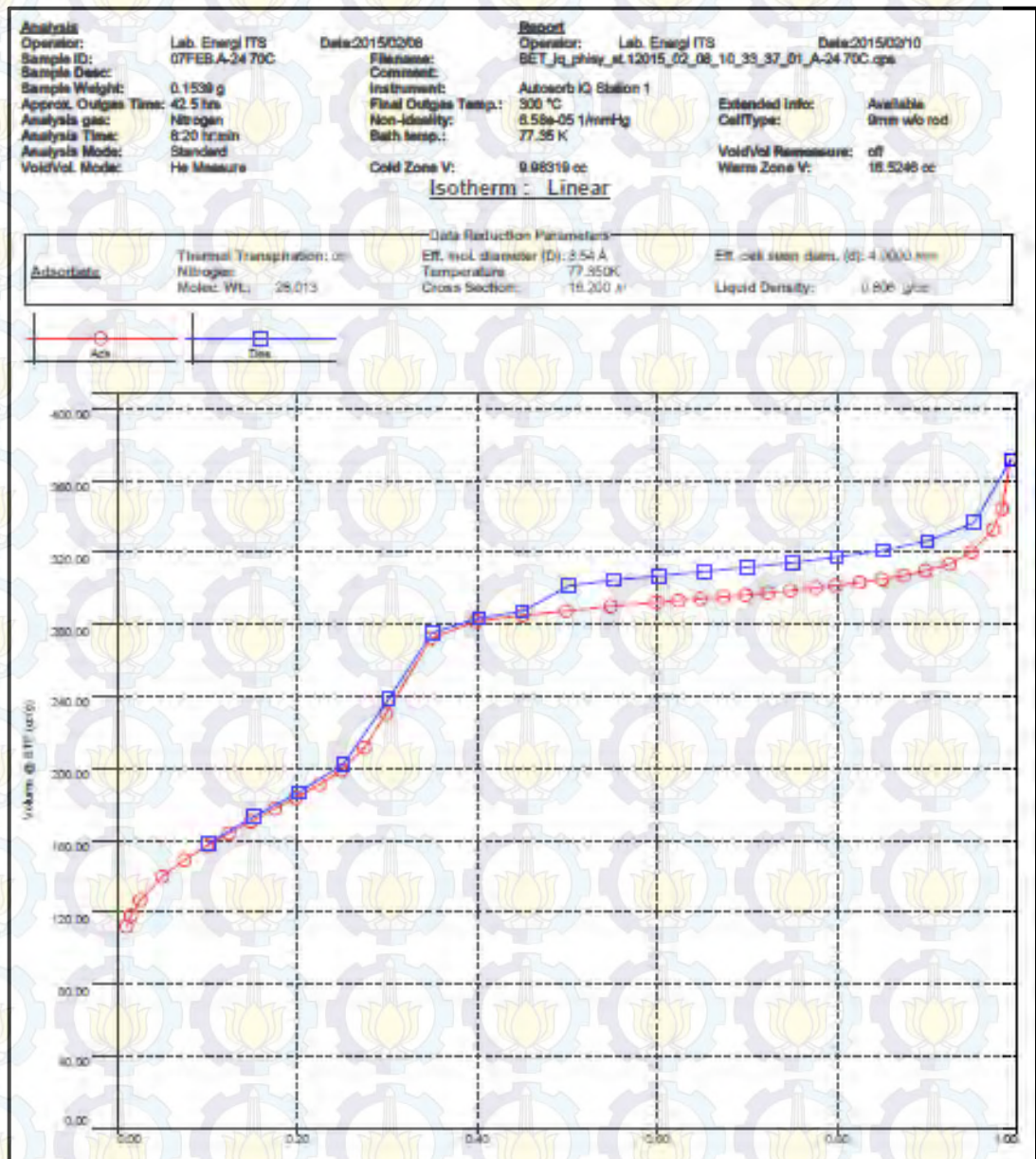
9. Grafik Isoterm linier BET dari sampel SA-6-70



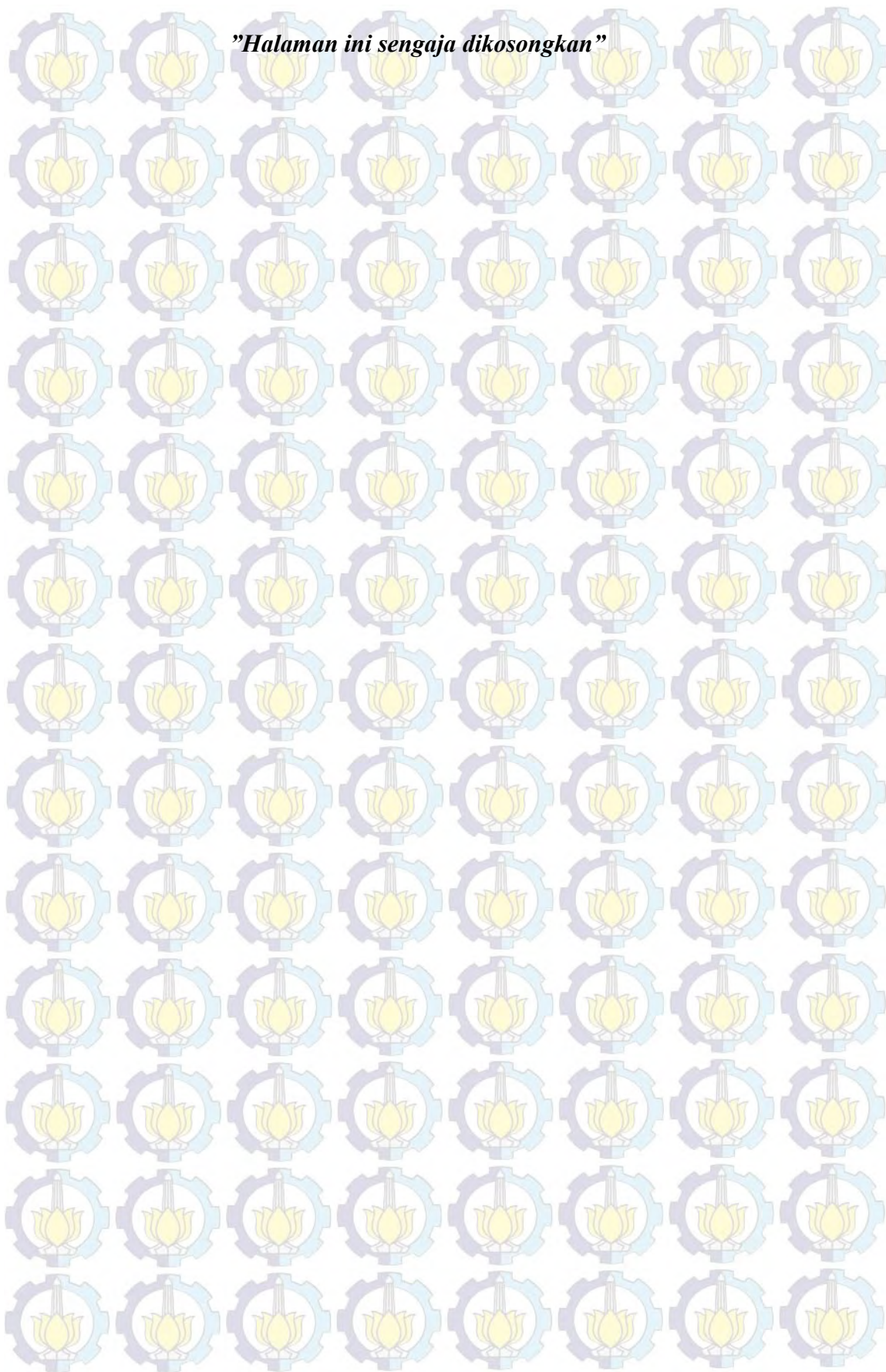
10. Grafik Isoterm linier BET dari sampel SA-12-70



11. Grafik Isoterm linier BET dari sampel SA-24-70



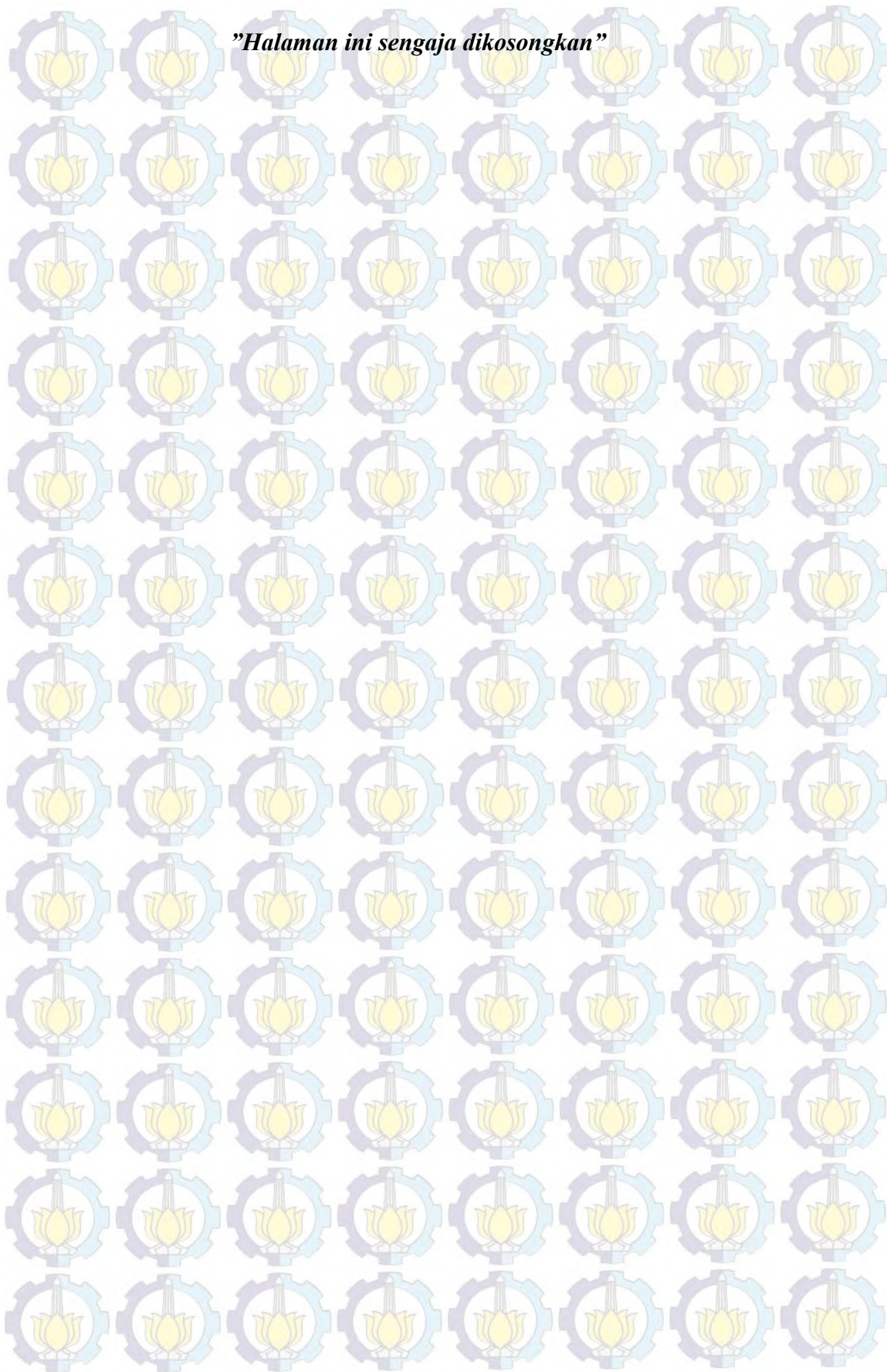
"Halaman ini sengaja dikosongkan"



DAFTAR LAMPIRAN

1. Sintesis ZSM-5 mesopori.....	77
2. Perhitungan komposisi mol pada sintesis ZSM-5 mesopori.....	78
3. Grafik isotherm linier BET dari sampel SA-6-30.....	81
4. Grafik isotherm linier BET dari sampel SA-12-30.....	82
5. Grafik isotherm linier BET dari sampel SA-24-30.....	83
6. Grafik isotherm linier BET dari sampel SA-6-50.....	84
7. Grafik isotherm linier BET dari sampel SA-12-50.....	85
8. Grafik isotherm linier BET dari sampel SA-24-50.....	86
9. Grafik isotherm linier BET dari sampel SA-6-70.....	87
10. Grafik isotherm linier BET dari sampel SA-12-70.....	88
11. Grafik isotherm linier BET dari sampel SA-24-70.....	89

"Halaman ini sengaja dikosongkan"



DAFTAR PUSTAKA

- Adamson, A.W., (1990), *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, Inc, New York.
- Alfaro, S., Rodriguez, C., Valenzuela, M.A., Bosch, P., (2007), “Aging time effect on the synthesis of small crystal LTA zeolites in the absence of organic template”, *Materials Letters*, 61, 4655–4658.
- Baerlocher, C., (2001), *Atlas of Zeolite Framework of Types*, Fifth revised edition, USA.
- Bailey, S.W., (1980), “Structures of layer silicates. In: Brindley GW & Brown G ed. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification”, London, *Mineralogical Society*, 1–123.
- Bérubé, F. dan Kaliaguine, S. (2008), “Calcination and Thermal Degradation Mechanisms of Triblock Copolymer Template in SBA-15 Materials”, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 115, 469-479.
- Barrer, R.M., (1982), “*Hydrothermal Chemistry of Zeolites*”, London: Academic Press.
- Breck, D., (1974), “*Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Uses*”, New York: John Wiley & Sons Inc.
- Byrappa, K., Adshiri, T., (2007), “Hydrothermal technology for nanotechnology”, *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 53, 117-166.
- Byrappa, K. dan Yoshimura, M., (2013), “*Handbook of Hydrothermal Technology*”, USA : Niyes Publications.
- Castellano, M., Turturro, A., Riani, P., Montanari, T., Finocchio, E., Ramis, G., Busca, G., (2010), “Bulk and surface properties of commercial kaolins”, *Applied Clay Science*, 48, 446–454.
- Chandrasekhar, S., Premada, P.N., (1999), “Investigation on synthesis of zeolite NaX from Kerala kaolin”, *Journal of Porous Materials*, 6, 283–297.
- Chareonpanich, M., Namto, T., Kongkachuichay, P., Limtrakul, J., (2004), “Synthesis of ZSM-5 zeolite from lignite fly ash and rice husk ash”, *Fuel Processing Technology*, 85, 1623–1634.
- Chen, G., Jiang, L., Wang, L., Zhang J, (2010), “Synthesis of Mesoporous by one-pot method in the presence of Polyethylene Glycol”, *Microporous & mesoporous materials*, 189-194.

- Cheng, Y., Liao, R.H., Li, J.S., Sun, X.Y., Wang, L.J., (2008), "Synthesis research of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template", *Journal of materials processing technology*, 206, 445–452.
- Chorkendorff, I. and Niemantsverdriet, J.W. (2003), *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Chou, Y. H., Cundy, C.S., Garforth, A.A., Zholobenko, V.L., (2006), "Mesoporous ZSM-5 Catalysts: Preparation, Characterisation and Catalytic Properties. Part I: Comparison of Different Synthesis Routes", *Microporous and Mesoporous Materials*, 89, 78–87.
- Costa, E., Lucas, A., Uguina, M.A., Ruiz, J.C., (1988), "Synthesis of 4A zeolite from calcined kaolins for use in detergents", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 27, 1291–1296.
- Cundy, S.C. dan Cox, A.P., (2005), "Review : The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism", *Microporous and Mesoporous Materials*, 82, 1-78.
- Dombrowski, R.J., Lastoskie, C.M., Hyduke, D. R., (2001), "The Horvath Kawazoe method revisited", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol 187–188, 23-39.
- Du, C. dan Yang, H., (2012), "Investigation of The Physicochemical Aspects from Natural Kaolin to Al-MCM-41", *Journal of Colloid and Interface Science*, 369, 216–222.
- Eimer, G.A., Diaz, I., Sastre, E., Casuscelli, G.S., Crivello, M.E., Herrero, E.R, Periente, J., (2008), "Mesoporous Titanosilicates Synthesized from TS-1 Precursors with Enhanced Catalytic Activity in The A-Pinene Selective Oxidation", *Applied Catalysis A : General*, 343, 77–86.
- Frunz L., Prins R. and Pirngruber G.D., (2006), ZSM-5 precursors assembled to a mesopori structure and its subsequent transformation into a zeolitic phase-from low to high catalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials* 88, 152–162.
- Gavalas, G.R., (2006), "Zeolite membranes for gas and liquid separation. In: Yampolskii, Pinnau Y., Freeman, B.D. (Eds.)", *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*. Wiley, Chichester, UK, 307.
- Ginter, D.M., Bell, A.T., Radke, C.J., (1992), "The effects of gel aging on the synthesis of NaY zeolite from colloidal silica", *Zeolites*, 12, 742-749.

- Grim, R., (1968), "*Clay Mineralogy, 2nd Edition*", New York: McGraw-Hill.
- Goncalves, M.L., Dimitrov, Ljubomir D., Jorda, M.H., Wallau, M., Urquieta-Gonzalez, E.A., (2008), "Synthesis of Mesoporous ZSM-5 by Crystallisation of Aged Gels in The Presence of Cetyltrimethylammonium Cations", *Catalysis Today*, 133–135, 69–79.
- Goncalves, M.L., Dimitrov, L.D., Wallau, M., Urquieta-Gonzalez, E.A., (2006), "Mesoporous ZSM-5 Synthesized by Simultaneous Messtructuring and Crystallization of ZSM-5 Nuclei", *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, E.M. Gaigneaux et al. (Editors), Elsevier.
- Hamdan, H., 1992, "Introduction to Zeolites: Synthesis, Characterization, and Modification", Universiti Teknologi Malaysia, Kuala Lumpur.
- Huang, L., Guo, W., Deng, P., Xue, Z., Li, Q., (2000), "Investigation of Synthesizing MCM-41/ZSM-5 Composites", *Journal of Physical Chemistry*, 104 (13), 2817-2823.
- Huertas, F.J, Chou, L., Wollast, R., (1998), "Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part 1. Surface speciation". *Geochim Cosmochim Acta*, 62, 417–431.
- Ismunandar, (2004), *Padatan Oksida Logam: Struktur, Sintesis dan Sifat-Sifatnya*, Departemen Kimia FMIPA ITB, Bandung.
- Jin, C., Li, G., Wang, X., Wang, Y., Zhao, L., Sun, D. (2008), "A Titanium Containing Micro/Mesoporous Composite and its Catalytic Performance in Oxidative Desulfurization", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 111, 236-242.
- Johnson, E.B.G, Arshad, S.E., (2014), "Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review", *Applied Clay Science*, 97-98, 215-221.
- Jihong, Y., (2007), "Chapter 3 Synthesis of zeolites. In: Čejka, Jiří, v. B., H., C., A., Ferdi, S. (Eds.)", *Studies in Surface Science and Catalysis*. vol. 168. Elsevier, Amsterdam, 39–103.
- Jin, H., Ansari, M.B., Park, S.E., (2014), "Sulfonic acid functionalized mesoporous ZSM-5: Synthesis, characterization and catalytic activity in acidic catalysis", *Catalysis Today*, 1-6.
- Julbe, A., (2005), "Zeolitemembranes-a short overview. In: Čejka, J., van Bekkum, H. (Eds.)", *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 135–160.

- Kokotailo, G.T., (1990), *The Properties and Application of Zeolite*, The chemical Society, London.
- Koroglu, H. J., Sarioglan, A., Tather, M., Senatar, A.E., Savasci, O.T., (2002), "Effects of low-temperature gel aging on the synthesis of zeolite Y at different alkalinities", *Journal of Crystal Growth*, 241, 481–488.
- Li, Q., Mihailova, B., Creaser, D., Sterte, J., (2001), "Aging effect of the nucleation and crystallization kinetics of colloidal TPA-silicalite-1", *Microporous and Mesoporous Materials*, 43, 51-59.
- Liu, H., Bao, X., Wei, W., Shi, G., (2003), Synthesis and Characterization of Kaolin/NaY/MCM-41 Composites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 66, 117–125
- Liu, B., Li, C., Ren, Y., Tan, Y., Xi, H., Qian, Y., (2012), "Direct Synthesis of Mesoporous ZSM-5 Zeolite by A Dual-Functional Surfactant Approach", *Chemical Engineering Journal*, 210, 96–102.
- Lubomira, T., (1999), *Zeolite Macrostructure, Division of Chemical Technology*, Lulea University, Sweden.
- Lucas, A., Uguina, M.A., Coviln, I., Rodriguez, L., (1992), "Synthesis of 13X zeolite from calcined kaolins and sodium silicate for use in detergents", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 31, 2134–2140.
- Ma, Y., Hu, J., Jia, L., Li, Z., Kan, Q., Wu, S., (2013), "Synthesis, characterization and catalytic activity of a novel mesoporous ZSM-5 zeolite", *Materials Research Bulletin*, 48, 1881-1884.
- Mohammed, R.M., Fouad, O.A., Ismail, A.A., Ibrahim, I.A., (2005a), "Influence of Crystallization Times on The Synthesis of Nanosized ZSM-5", *Materials Letters*, 59, 3441 – 3444.
- Mozgawa, W., Handke, M., Jastrzebski, W. , (2004), "Vibrational Spectra of Aluminosilicate Structural Clusters", *Journal of Molecular Structure*, 704, 247–257.
- Noack, M., Kölsch, P., Schäfer, R., Toussaint, P., Caro, J., (2002), "Molecular sieve membrane for industrial application: problems, progress, solutions". *Chem. Eng. Technol*, 25 (3), 221–230.
- Odedairo, T., Balasamy, R.J., Al-Khattaf, S., (2012), "Influence of mesoporous materials containing ZSM-5 on alkylation and cracking reactions", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 345, 21-36.
- Perego, C. dan Villa, P. (1997), "Catalyst Preparation Methods", *Catalysis Today*, 34, 281-305.

- Petushkov, A., Yoon, S., Larsen, Sarah C., (2011), "Synthesis of Hierarchical Nanocrystalline ZSM-5 With Controlled Particle Size and Mesoporosity", *Microporous And Mesoporous Materials*, 137, 92–100.
- Parker, S.P ed, (1988), McGraw-Hill encyclopedia of the geological sciences, 2nd ed. New York, McGraw-Hill, pp 32–33, 69–72, 400–401.
- Prasetyoko, D., Ayunanda, N., Fansuri, H., Hartanto, D., (2012), "Phase Transformation of Rice Husk Ash in The Synthesis of ZSM-5 Without Organic Template", *ITB Journal Sciences*, 44 A, No. 3, 250-262 .
- Puppe, W., (1999), *Catalysis and Zeolit*, Springer, Berlin.
- Qoniah, I., (2014), "Sintesis dan karakterisasi ZSM-5 hirarkis dari kaolin bangka belitung: optimasi suhu dan waktu hidrotermal dengan metode Taguchi", *Tesis*, Kimia FMIPA, ITS Surabaya.
- Rees, D., Cronje, R., & du Toir, RSJ., (1992), Dust exposure and pneumoconiosis in a South African pottery.1. Study objectives and dust exposure. *Br J Ind Med*, 49: 459–464.
- Rege, S.U., Padin, J., Yang, R.T., Cheng, L.S., (2000), "Molecular sieve sorbents for kinetic separation of propane/propylene", *Chemical Engineering Science*, 4525–4535.
- Rownaghi, A.A., Rezaei, F., and Hedlund, J., (2012), "Uniform Mesoporous ZSM-5 Single Crystals Catalyst with High Resistance to Coke Formation for Methanol Deoxygenation", *Microporous and Mesoporous Materials*, 151, 26–33.
- Sepulveda, M.J., Vallyathan, V., Attfield M.D., Piacitelli, L., & Tucker, J.H., (1983), Pneumoconiosis and lung function in a group of kaolin workers. *Am Rev Respir Dis*, 127: 231–235.
- Shen, B.J., Wang, P., Yi, Z., Zhang, W., Tong, X.F., Liu, Y., Guo, Q.X., Gao, J.S., Xu, C.M., (2009), "Synthesis of zeolite β from kaolin and its catalytic performance for FCC naphtha aromatization", *Energy and Fuels*, 60, 60–64.
- Sibilia P., (1996), Guide to Material characterization and chemical analysis, second edition. *John Willey-VCH*, New York.
- Slangen, P.M., Jancen, J.C., Van Bekkum, H., (1997), "The effect of ageing on the microwave synthesis of zeolite NaA", *Microporous Materials*, 9, 259-265.

- Smart, L., dan Moore, E., (1993), *Solid State Chemistry*, First edition, Chapman and Hall University and Professional Division, London.
- Smitha, S., Shajesh, P., Aravind, P.R., Rajesh, K.S., Pillai, P. K., Warriar, K.G.K., (2006), "Effect of Aging Time and Concentration of Aging Solution on The Porosity Characteristics of Subcritically Dried Silica Aerogels", *Microporous and Mesoporous Material*, 91, 286-292.
- Soltanali, S., Halladj, R., Rashidi, A., Bazmi, M., (2014), "Mixed templates application in ZSM-5 nanoparticles synthesis: Effect on the size, crystallinity, and surface area", *Advanced Powder Technology*, 25, 1767–1771.
- Somiya, S. dan Roy, R., (2000), "Hydrothermal Synthesis of Fine Oxide Powders", *Bull Material Science*, 23, 453-460.
- Tang, A., Su, L., Li, C., (2012), "Effect of dry grinding on the physicochemical properties of silica materials prepared from kaolin residue", *Powder Technology*, 218, 86–89.
- Tao, H., Yang, H., Liu, X., Ren, J., Wang, Y., Lu, G., (2013), "Highly Stable Hierarchical ZSM-5 Zeolite with Intra- and Inter-Crystalline Porous Structures", *Chemical Engineering Journal*, 225, 686–694.
- Temuujin, G. Burmaa, J. Amgalan, K. Okada, T. Jadambaa, K.J.D. MacKenzie, (2001), "Preparation of porous silica from mechanically activated kaolinite", *Journal of Porous Materials*, 8 (3), 233–238.
- Treacy, M. M. J., Higgins, J. B., Von Ballom, R. (2001), *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolite*, 4th edition, Amsterdam: Elsevier.
- Vempati, R.K., Borade, R., Hegde, R.S., Komarneni, S., (2006), "Template Free ZSM-5 from Siliceous Rice Husk Ash with Varying C Contents", *Microporous and Mesoporous Materials*, 93, 134–140.
- Van Grieken, J.L. Sotelo, J.M. Menendez, J.A. Melero., (2000), "Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5", *Microporous and Mesoporous Materials* 39, 135–147.
- Wang, L., Yin, C., Shan, Z., Liu, S. Du, Y. Xiao, F.S., (2009), "Bread-template synthesis of hierarchical mesoporous ZSM-5 zeolite with hydrothermally stable mesoporosity", *Colloid and surfaces*, 126-130.
- Wang, P., Shen, B., Shen, D., Peng, T., Gao, J., (2007), "Synthesis of ZSM-5 Zeolite from Expanded Perlite/Kaolin and Its Catalytic Performance for FCC Naphtha Aromatization", *Catalysis Communications*, 8, 1452–1456.

- Wang, L., Zhang, Z., Yin, C., Shan, Z., Xiao, F., (2010), "Hierarchical Mesoporous Zeolites with Controllable Mesoporosity Templated from Cationic Polymers", *Microporous and Mesoporous Materials*, 131, 58–67.
- Wang, J.Q., Huang, Y.X., Pan, Y., Mi, J, X., (2014), "Hydrothermal synthesis of high purity zeolite A from natural kaolin without calcination", *Microporous and Mesoporous Materials*, 199, 50–56.
- Weber, J.B., Perry, P.W., & Upchurch R.P., (1965), "The influence of temperature and time on the adsorption of paraquat, diquat, 2,4-D and prometon by clays, charcoal, and an anionexchange resin", *Soil Sci Soc Am Proc*, 29: 678–688.
- Weithkamp, J., dan Puppe, L., (1999), *"Catalysis and Zeolite Fundamentals and Applications"*, Berlin, Germany.
- West A.R., (1984), Solid state chemistry and its applications. John Wiley & Sons, New York.
- Wu Y., Ren, X., Wang, J., (2008), "Effect of microwave-assisted aging on the static hydrothermal synthesis of zeolite MCM-2", *Microporous and Mesoporous Materials*, 116, 386-393.
- Xianliang, H., Zhengbao, W., (2011), "Synthesis of Zeolite ZSM-5 Small Particle Aggregates by a Two-Step Method in the Absence of an Organic Template", *Chinese Journal of Catalysis*, 32, 1702-1711.
- Xue, T., Chen, L., Wang, Y.M., He, M.Y., (2012), "Seed-Induced Synthesis of mesoporous ZSM-5 aggregates using tetrapropylammonium hydroxide as single template", *Microporous & mesoporous materials*, 97-105.
- Yang, Q., Zhang, H., Kong, M., Bao, X., Fei, J., Zheng, X., (2013), "Hierarchical mesoporous ZSM-5 for the dehydration of methanol to dimethyl ether", *Chinese Journal of Catalysis*, 34, 1576–1582.
- Yin, C., Wei, Y., Feng, W., Chen, Y. I., (2013), "Introduction of mesoporosity in zeolite ZSM-5 using resin as templates", *Material Letters*, 194-196.
- Yoo, W.C., Zhang, X., Tsapatsis, M., Stein, A., (2012), "Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolites through desilication and re-assembly processes", *Microporous and Mesoporous Materials*, 149, 147–157.
- Zhang, X., Wang, J., Liu, H., Liu, C., Yeung, K., (2003), "Factors affecting the synthesis of hetero-atom zeolite FeZSM-5 membrane", *Separation and Purification Technology*, 32, 151-158.

- Zhao, L., Shen, B., Ghao, J., Xu, C., (2008), "Investigation on the mechanism of diffusion in mesopore structured ZSM-5 and improved heavy oil conversion", *Journal of Catalysis*, 258, 228–234.
- Zhu, H., Liu, Z., Kong, D., Wang, Y., Yuan, X., Xie, Z., (2009), "Synthesis of ZSM-5 with intracrystal or intercrystal mesopores by polyvinyl butyral templating method", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 331, hal. 432-438.

BIODATA PENULIS



Penulis mempunyai nama lengkap Abdul Hamid, dilahirkan di Surabaya, 17 Mei 1988, merupakan anak kelima dari lima bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal di TK Islam Al-Faroch Surabaya (1994), SDN Bulak Rukem II 258 Surabaya (2000), SLTP Negeri 31 Surabaya (2003), dan SMU Negeri 19 Surabaya (2006). Pada Tahun 2006, penulis diterima di Jurusan Kimia FMIPA-ITS melalui jalur SPMB dan terdaftar dengan NRP. 1406 100 025. Penulis mengambil bidang minat Kimia Anorganik dibawah bimbingan Dr. Didik Prasetyoko,

M.Sc dengan judul Tugas Akhir Pengaruh Waktu Kristalisasi pada Sintesis ZSM-5 Mesopori dengan Metode Pemeraman dan Kristalisasi (2006-2010). Penulis pernah menjadi anggota organisasi CIS (Chemistry Islamic Studies) dan Staf Departemen KESMA (Kesejahteraan Mahasiswa) HIMKA selama menempuh kuliah di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Selanjutnya, penulis menempuh program Magister di Jurusan Kimia-FMIPA-Institut Teknologi Sepuluh Nopember pada tahun 2013 dengan bidang minat Kimia Anorganik. Penulis dapat dihubungi melalui aham_chimie@yahoo.com